



HAROLD B. LEE LIBRARY
BRIGHAM YOUNG UNIVERSITY
PROVO, UTAH

55

Handbuch

1811

der Naturgeschichte und Mineralogie

von J. C. Gmelin

Band I

1811

Verlag des Verlegers, unter der Aufsicht der Königl. Universitäts-Bibliothek

Leipzig

1811

Verlag des Verlegers

Das Buch ist in zwei Theile eingetheilt, nämlich in einen ersten Theil, welcher die allgemeine Naturgeschichte enthält, und in einen zweiten Theil, welcher die Mineralogie enthält.

Verlag des Verlegers

Leipzig

Verlag des Verlegers

Leipzig

Verlag des Verlegers

1811

Verlag des Verlegers

PIPL

Handbuch

der

allgemeinen und technischen

Chemie.

Zum

Selbstunterricht, und zur Grundlage seiner ordentlichen
und außerordentlichen Vorlesungen,

entworfen

von

P. T. Meißner,

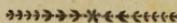
Magister der Pharmacie, ordentl. und öffentl. Professor der technischen
Chemie am k. k. polytechnischen Institute in Wien, ordentlichem Mitgliede
der Gesellschaft zur Beförderung der gesammten Naturwissenschaften in
Marburg, und Ehrenmitgliede der pharmaceutischen Gesellschaft
zu St. Petersburg.

Vierter Band.

In zwey Abtheilungen.

Erste Abtheilung.

Chemie der säurefähigen Metalle.



Wien, 1822.

Gedruckt und im Verlage bey Carl Gerold.

3246

1419

QD
248
.m44x
v.4
pt.1

Anfangsgründe

des

Chemischen Theiles

der

Naturwissenschaft.

Zum

Selbstunterricht, und zur Grundlage seiner ordentlichen
und außerordentlichen Vorlesungen,

entworfen

von

P. L. Meißner,

Magister der Pharmacie, ordentl. und öffentl. Professor der technischen
Chemie am k. k. polytechnischen Institute in Wien, ordentlichem Mitgliede
der Gesellschaft zur Beförderung der gesammten Naturwissenschaften in
Marburg, und Ehrenmitgliede der pharmaceutischen Gesellschaft
zu St. Petersburg.

Ausgeschieden
A. montani
in Straßburg

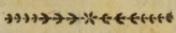
11
94.

Vierter Band.

In zwey Abtheilungen.

Erste Abtheilung.

Chemie der säurefähigen Metalle.



W i e n, 1822.

Gedruckt und im Verlage bey Carl Gerold.

HAROLD S. LEE LIBRARY
ENGLAND YOUNG LIBRARY
PROV. UTAH

Wm. B. Eddy

1870

and the

1870

1870

1870



1870

HAROLD B. LEE LIBRARY
BRIGHAM YOUNG UNIVERSITY
PROVO, UTAM

V o r b e r i c h t.

Da die Abhandlung sämmtlicher schweren Metalle in zweckmäßiger Vollständigkeit für einen Band zu voluminös werden würde, so sieht sich der Verfasser genöthiget, den vierten Band, welcher dem ursprünglichen Plane gemäß alle Metalle umfassen sollte, in zwey Abtheilungen zu geben; so zwar, daß in der vorliegenden ersten Abtheilung nur die säurefähigen Metalle vorkommen, die oxydbildenden hingegen der zweyten Hälfte des vierten Bandes überlassen bleiben, welche wo möglich im Herbste des laufenden Jahres erscheinen wird.

Indem der Verfasser seine geehrten Leser hiervon in Kenntniß sezet, findet er sich zugleich, durch mehrere an ihn gelangte Anfragen, betreffend die Bestimmtheit, mit welcher derselbe die Annahme der neuen Ansichten über die Salzsäure u. d. gl. bisher verweigert hat, zu erklären veranlasset: daß er der Theorie der Chlorinisten nicht etwa nur allein deswegen, weil auch nach der ältern, allen übrigen Theilen der chemischen Theorie analogen, Ansicht alle durch die Salzsäure hervorgebrachten Erscheinungen genügend erklärt wer-

den können, sondern hauptsächlich aus dem Grunde nicht huldigen kann, weil diese neue Lehre, durch die Annahme, daß auch nicht oxygenhaltige Körper bey ihrer gegenseitigen Vereinigung Licht entbinden können, im vollständigsten Widerspruche stehet mit jenen Ansichten über Wärme, Licht und Electricität, die der Verfasser im II. Bande dieses Handbuchs (S. 1—286) entwickelt hat, und deren Prüfung und Würdigung er — wenn auch nicht von seinen Zeitgenossen, denn doch von der Nachwelt — mit Ruhe entgegen sieht, und, wenn es Gottes Wille ist, auch schlummernd entgegen harren wird.

Wien, am 1. May 1822.

Der Verfasser.

I n h a l t.

Von den (schweren) Metallen.

	Seite
Chemie der säurebildenden Metalle	11
Sechs und zwanzigste Unterabtheilung.	
Arsenik	13
A. Verbindungen des Arsens	14
1. Arsenik mit Sauerstoff	15
a. Arsenik-Suboxyd	16
b. Arsenikoxyd	17
c. Arsenigte Säure.	18
aa. Verbindungen der arsenigten Säure	—
1. Arsenigte Säure mit Wasser	19
2. » » » Salzsäure	22
3. » » » Jodsäure	25
4. » » » Flußsäure	—
5. » » » Boronsäure	—
6. » » » Phosphorsäure	—
7. » » » Schwefelsäure	26
8. » » » Kaliumoxyd	—
9. » » » Natriumoxyd	27
10. » » » Baryumoxyd	—
11. » » » Strontiumoxyd	28
12. » » » Calciumoxyd	—
13. » » » Aluminiumoxyd	29
14. » » » Siliciumoxyd	—
15. » » » Ammoniak	—
16. » » » Schwefelhydrogen	30
17. Fernere Verbindungen der arsenigten Säure.	—
bb. Zersetzung der arsenigten Säure	—
cc. Darstellung der arsenigten Säure	31
dd. Anwendung der arsenigten Säure.	32

	Seite
d. Arsenikſäure	32
aa. Verbindungen der Arsenikſäure	33
1. Arsenikſäure mit Waſſer	34
2. » » Kaliumoxyd	—
3. » » Natriumoxyd	36
4. » » Bariumoxyd	37
5. » » Strontiumoxyd	39
6. » » Calciumoxyd	—
7. » » Magniumoxyd	41
8. » » Aluminiumoxyd	—
9. » » Yttriumoxyd	42
10. » » Siliciumoxyd	—
11. » » Ammoniak	43
12. Fernere Verbindungen der Arsenikſäure	44
bb. Zerſetzung der Arsenikſäure	—
cc. Darſtellung der Arsenikſäure	—
2. Arsenik mit Hydrogen	45
3. » » Phosphor	49
4. » » Schwefel	—
5. » » Selen	55
6. » » Kalium	—
7. » » Natrium	56
8. Fernere Verbindungen des Arseniks	—
B. Darſtellung des Arseniks	—
C. Entdeckung des Arseniks in der Miſchung mit andern Körpern	58
D. Anwendung des Arseniks	61
E. Allgemeine Bemerkungen über das Arsenik	62

Sieben und zwanzigſte Unterabtheilung.

Antimon	65
A. Verbindungen des Antimons	66
1. Antimon mit Sauerſtoſſ	—
a. Antimon-Suboxyd	68
b. Antimonoxyd	69
aa. Verbindungen des Antimonoxydes	70
1. Antimonoxyd mit Salzfäure	71
2. » » Flußſäure	75

	Seite
3. Antimonoryd mit Jodsäure	75
4. » » Boronsäure	76
5. » » Phosphorsäure	—
6. » » schweflicher Säure	77
7. » » Schwefelsäure	—
8. » » Arseniksäure	78
9. » » Schwefelhydrogen	—
Verbindungen desselben	82
e. Antimonigte Säure	88
aa. Verbindungen der antimonigten Säure	89
1. Antimonigte Säure mit Wasser	90
2. » » » Salzsäure	—
3. » » » Kaliumoryd	—
4. » » » Baryumoryd	91
5. » » » Calciumoryd	—
6. Fernere Verbindungen der antimonigten Säure	—
d. Antimonsäure	—
aa. Verbindungen der Antimonsäure	92
1. Antimonsäure mit Wasser	—
2. » » » Salpetersäure	93
3. » » » Salzsäure	—
4. » » » Kaliumoryd	—
5. » » » Baryumoryd	95
6. » » » Calciumoryd	—
7. » » » Ammoniak	96
8. Fernere Verbindungen der Antimonsäure	—
2. Antimon mit Phosphor	—
3. » » Schwefel	97
Höhere Verbindungen	99
4. » » Kalium	106
5. » » Natrium	—
6. » » Arsenik	—
7. Fernere Verbindungen des Antimons	—
B. Darstellung des Antimons	—
C. Prüfung der Reinheit des Antimons	109
D. Anwendung des Antimons	110
E. Allgemeine Bemerkungen über das Antimon	—

Acht und zwanzigste Unterabtheilung.

Zinn	112
A. Verbindungen des Zinnes	113
1. Zinn mit Sauerstoff	114
a. Zinnorydul	115
aa. Verbindungen des Zinnoryduls	116
1. Zinnorydul mit Wasser	117
2. » » Salpetersäure	—
3. » » Salzsäure	118
4. » » Flußsäure	125
5. » » Boronsäure	—
6. » » Phosphorsäure	126
7. » » Schwefeloryd	—
8. » » schweflichter Säure	—
9. » » Schwefelsäure	—
10. » » Kaliumoryd	127
11. » » Natriumoryd	128
12. » » Arseniksäure	—
13. » » Ammoniak	—
14. » » Schwefelhydrogen	129
15. » » Carbonazot im Max. d. C.	—
16. » » » » Min. d. C.	130
17. Fernere Verbindungen des Zinnoryduls	—
b. Zinnoryd.	131
aa. Verbindungen des Zinnorydes	—
1. Zinnoryd mit Wasser	132
2. » » Salpetersäure	—
3. » » Salzsäure	133
4. » » Flußsäure	136
5. » » Jodsäure	137
6. » » überoxydirte Jodsäure	138
7. » » Phosphorsäure	—
8. » » schweflichter Säure	—
9. » » Schwefelsäure	—
10. » » Selenensäure	139
11. » » Siliciumoryd	—
12. » » Antimonsäure	140

	Seite
13. Zinnoryd mit Schwefelhydrogen	140
14. » » Hydrogen-Schwefel	141
15. Fernere Verbindungen des Zinnorydes	—
c. Zinnsäure	—
aa. Verbindungen der Zinnsäure	142
1. Zinnsäure mit Wasser	—
2. » » Salzsäure	143
3. » » Schwefelsäure	—
4. » » Kaliumoryd	144
5. » » Natriumoryd	145
6. » » Baryumoryd	—
7. » » Strontiumoryd	—
8. » » Calciumoryd	—
9. » » Ammoniak	—
10. » » andern Körpern	146
bb. Anwendung der Zinnsäure	—
2. Zinn mit Phosphor	147
3. » » Schwefel	—
4. » » Selen	154
5. » » Kalium	—
6. » » Natrium	155
7. » » Arsenik	—
8. » » Antimon	—
9. » » andern Metallen	156
B. Gewinnung des Zinnes	157
C. Prüfung der Reinheit des Zinnes	160
D. Anwendung des Zinnes	161
E. Allgemeine Bemerkungen über das Zinn	174

Neun und zwanzigste Unterabtheilung.

Tellur	176
A. Verbindungen des Tellurs	177
1. Tellur mit Oxygen	—
a. Verbindungen des Telluroxydes	179
1. Telluroxyd mit Wasser	180
2. » » Salpetersäure	—
3. » » Salzsäure	181
4. » » Jodsäure	182

	Seite
5. Telluroxyd mit Phosphorsäure	182
6. » » Schwefelsäure	183
7. » » Arseniksäure	184
8. » » Kaliumoxyd	—
9. » » Natriumoxyd	185
10. » » Baryumoxyd	—
11. » » Calciumoxyd	—
12. » » Ammoniak	186
13. » » anderen Körpern	—
2. Tellur mit Hydrogen	—
3. » » Schwefel	188
4. » » Selen	189
5. » » Kalium	190
6. » » Natrium	—
7. » » mit andern Metallen	—
B. Darstellung des Tellurs	—
C. Allgemeine Bemerkungen über das Tellur	191

Dreißigste Unterabtheilung.

Osmium	193
A. Verbindungen des Osmiums	194
1. Osmium mit Sauerstoff	—
2. Osmiumoxydul	—
b. Osmiumoxyd	—
aa. Verbindungen des Osmiumoxydes	196
1. Osmiumoxyd mit Salzsäure	197
2. » » Kaliumoxyd	199
3. » » Natriumoxyd	—
4. » » Calciumoxyd	—
5. » » Zinnoxydul	200
6. » » Ammoniak	—
7. » » andern Körpern	—
2. Fernere Verbindungen des Osmiums	—
B. Darstellung des Osmiums	—
C. Allgemeine Bemerkungen über das Osmium	203

Ein und dreyßigste Unterabtheilung.

Chrom		204
A. Verbindungen des Chroms		—
1. Chrom mit Oxygen		205
a. Chromoxydul		206
aa. Verbindungen des Chromoxyduls		—
1. Chromoxydul mit Wasser		207
2. » » Salpetersäure		—
3. » » Salzsäure		208
4. » » Carbonsäure		—
5. » » Boronsäure		209
6. » » Phosphorsäure		—
7. » » schwefliger Säure		210
8. » » Schwefelsäure		—
9. » » Kaliumoxyd		211
10. » » Natriumoxyd		—
11. » » Arseniksäure		212
12. » » Carbonazot im Max. des C.		—
13. » » andern Körpern		—
b. Chromoxyd		—
aa. Verbindungen des Chromoxydes		213
1. Chromoxyd mit Wasser		214
2. » » Salpetersäure		—
3. » » Salzsäure		215
4. » » Schwefelsäure		—
5. » » andern Körpern		216
c. Chromsäure		—
aa. Verbindungen der Chromsäure		218
1. Chromsäure mit Wasser		219
2. » » Kaliumoxyd		—
3. » » Natriumoxyd		220
4. » » Baryumoxyd		221
5. » » Strontiumoxyd		222
6. » » Calciumoxyd		—
7. » » Magniumoxyd		—
8. » » Strontiumoxyd		223
9. » » Yttriumoxyd		—
10. » » Siliciumoxyd		224

	Seite
11. Chromsäure mit Antimonoryd	224
12. » » Zinnorydul	—
13. » » Telluroxyd	225
14. » » Ammoniak	—
15. » » andern Körpern	226
2. Chrom mit Schwefel	—
3. » » andern Körpern	227
B. Darstellung des Chroms	—
C. Allgemeine Bemerkungen über das Chrom	230

Zwey und dreyßigste Unterabtheilung.

Scheel	234
A. Verbindungen des Scheel's	—
1. Scheel mit Oxygen	235
a. Scheelorydul	236
b. Scheeloryd	237
c. Scheelsäure	—
aa. Zersezung der Scheelsäure	238
bb. Verbindungen der Scheelsäure	239
1. Scheelsäure mit Kaliumoryd	—
2. » » Natriumoryd	241
3. » » Baryumoryd	242
4. » » Calciumoryd	—
5. » » Magniumoryd	—
6. » » Aluminiumoryd	243
7. » » Zinnoryd	244
8. » » Ammoniak	—
9. » » andern Körpern	247
2. Scheel mit Phosphor	—
3. » » Schwefel	—
4. » » Antimon	248
5. » » Zinn	—
6. » » andern unzerlegten Stoffen	—
B. Darstellung des Scheel's	—
C. Allgemeine Bemerkungen über das Scheel	249

Drey und dreyßigste Unterabtheilung.

Molybdän	250
A. Verbindungen des Molybdäns	251

	Seite
1. Molybdän mit Sauerstoff	251
a. Molybdänoxyd	252
b. Molybdänige Säure	253
aa. Verbindungen der molybdänigen Säure	254
1. Molybdänige Säure mit Wasser	—
2. » » » Salpetersäure	255
3. » » » Salzsäure	—
4. » » » Schwefelsäure	256
5. » » » Arsensäure	—
6. » » » Zinnoxid	—
7. » » » andern Körpern	257
c. Molybdänensäure	—
aa. Verbindungen der Molybdänensäure	—
1. Molybdänensäure mit Wasser	259
2. » » » Salpetersäure	—
3. » » » Salzsäure	260
4. » » » Flußsäure	—
5. » » » Phosphorsäure	261
6. » » » Schwefelsäure	—
7. » » » Kaliumoxyd	—
8. » » » Natriumoxyd	263
9. » » » Baryumoxyd	—
10. » » » Strontiumoxyd	—
11. » » » Calciumoxyd	264
12. » » » Magnesiumoxyd	—
13. » » » Aluminiumoxyd	—
14. » » » Antimonoxyd	265
15. » » » Zinnoxid	—
16. » » » Telluroxyd	—
17. » » » Chromoxydul	266
18. » » » Ammoniak	—
19. » » » andern Körpern	267
bb. Zersetzung der Molybdänensäure	—
cc. Darstellung der Molybdänensäure	268
2. Molybdän mit Phosphor	269
3. » » » Schwefel	—
4. » » » Zinn	270
5. » » » andern einfachen Stoffen	—

	Seite
B. Darstellung des Molybdäns	271
C. Allgemeine Bemerkungen über das Molybdän	—

Vier und dreyßigste Unterabtheilung.

Bley	273
A. Verbindungen des Bleyes	274
1. Bley mit Oxygen	—
a. Bley-Suboxyd	276
b. Bleyoxyd	277
aa. Verbindungen des Bleyoxydes	279
1. Bleyoxyd mit Wasser	280
2. » » salpetriger Säure	—
3. » » Salpetersäure	284
4. » » Salzsäure	287
5. » » sechsfach oxydirter Salzsäure	291
6. » » Flußsäure	292
7. » » Jodsäure	293
8. » » überoxydirter Jodsäure	—
9. » » Carbonensäure	294
10. » » Boronsäure	299
11. » » phosphorigter Säure	—
12. » » Phosphorsäure	300
13. » » schwefligter Säure	303
14. » » Schwefelsäure	304
15. » » Selenensäure	307
16. » » Kaliumoxyd	—
17. » » Natriumoxyd	308
18. » » Baryumoxyd	—
19. » » Calciumoxyd	309
20. » » Siliciumoxyd	—
21. » » arsenigter Säure	310
22. » » Arseniksäure	311
23. » » antimonigter Säure	312
24. » » Antimonsäure	313
25. » » Zinnoxid	314
26. » » Telluroxyd	—
27. » » Osmiumsäure	315
28. » » Chromsäure	—

	Seite
29. Bleyperyd mit Scheelsäure	317
30. » » molybdäniger Säure	318
31. » » Molybdänsäure	—
32. » » Ammoniak	319
33. » » Carbonazot im Max. des Carb.	—
34. » » » » Min. des Carb.	320
35. » » Schwefelhydrogen	—
36. » » andern Körpern	321
c. Blehyperoxydul	—
d. Blehyperoxyd	324
2. Blej mit Phosphor	325
3. » » Schwefel	326
4. » » Selen	328
5. » » Kalium	—
6. » » Nodium	329
7. » » Arsenik	—
8. » » Antimon	—
9. » » Zinn	330
10. » » Tellur	334
11. » » Scheel	335
12. » » Molybdän	—
B. Gewinnung des Blejes	—
C. Entdeckung des Blejes in der Mischung mit andern Körpern	338
D. Anwendung des Blejes	341
E. Allgemeine Bemerkungen über das Blej	343

Fünf und dreyßigste Unterabtheilung.

Tantal	345
A. Verbindungen des Tantals	346
1. Tantal mit Oxygen	—
a. Verbindungen der Tantalsäure	348
1. Tantalsäure mit Wasser	—
2. » » Boronsäure	349
3. » » Phosphorsäure	—
4. » » Kaliumoxyd	—
5. » » Nodiumoxyd	350
6. » » Baryumoxyd	—

	Seite
7. Tantalssäure mit Yttriumoxyd	351
8. » » Ammoniak	—
9. Fernere Verbindungen der Tantalssäure	—
2. Tantal mit Scheel	352
3. Fernere Verbindungen des Tantals	—
B. Gewinnung des Tantals	—
C. Allgemeine Bemerkungen über das Tantal	353

Sechs und dreyßigste Unterabtheilung.

Mangan	354
A. Verbindungen des Mangans	355
1. Mangan mit Oxygen	—
a. Mangansuboxydul	359
b. Mangansuboxyd	—
c. Manganoxydul	360
aa. Verbindungen des Manganoxyduls	—
1. Manganoxydul mit Wasser	361
2. » » Salpetersäure	362
3. » » Salzsäure	363
4. » » Flußsäure	366
5. » » Jodsäure	367
6. » » Carbonsäure	—
7. » » Boronsäure	369
8. » » Phosphorsäure	—
9. » » schwefligter Säure	370
10. » » Schwefelsäure	—
11. » » Siliciumoxyd	373
12. » » Arseniksäure	374
13. » » antimonigter Säure	375
14. » » Antimonsäure	—
15. » » Telluroxyd	376
16. » » Chromsäure	—
17. » » Scheelsäure	377
18. » » Molybdänsäure	—
19. » » Schwefelhydrogen	378
20. » » Hydrogenschwefel	—
21. » » Carbonazot im Max. d. C.	—
22. » » » » Min. d. C.	379

aaa. Carbonazot= (im Min. d. G.) Mangan- oxydul mit carbonsaurem Manganoxydul	379
bbb. Carbonazot= (im Min. d. G.) Mangan- oxydul mit Schwefelhydrogen-Mangan- oxydul	—
23. Fernere Verbindungen des Manganoxyduls .	380
d. Manganoxyd	—
aa. Verbindungen des Manganoxydes	381
1. Manganoxyd mit Wasser	382
2. » » Salzsäure	—
3. » » oxydirter Salzsäure	383
4. » » sechsfach oxydirter Salzsäure	—
5. » » Schwefelsäure	384
6. » » Kaliumoxyd	385
7. » » Natriumoxyd	391
8. » » Baryumoxyd	—
9. » » Siliciumoxyd	—
10. » » Manganoxydul	392
11. Fernere Verbindungen des Manganoxydes .	—
e. Manganhyperoxyd	—
a. Mangan mit Hydrogen	395
3. » » Carbon	—
4. » » Phosphor	396
5. » » Schwefel	—
6. » » Arsenik	397
7. » » Zinn	—
8. » » Scheel	—
9. » » Molybdän	—
10. » » Blei	398
11. Fernere Verbindungen des Mangans	—
B. Gewinnung des Mangans	—
C. Anwendung des Mangans	399
D. Allgemeine Bemerkungen über das Mangan	400

I n h a n g.

- I. Tabelle zur vergleichenden Übersicht der vorzüglichsten physischen Eigenschaften der näher bekannten Metalle und Metalloide, nach dem spec. Gew. geordnet (n. J o h n) 402
- II. B e r g e n s t i e r n a ' s Tabelle zur Vergleichung des absoluten Gewichtes der Legirungen aus Zinn und Bley, bey verschiedenem Bleygehalt und gleichem Volumen 404
- III. D r. W a t s o n ' s Tabelle zur Vergleichung der Differenzen im spec. Gewicht bey verschiedenen Mischungsverhältnissen zwischen Zinn und Bley 406
- IV. Tabelle der durch Versuche gefundenen spec. Gewichte einiger Legirungen aus Zinn und Bley, und einiger Mischungen aus Zinn, Bley und Antimon 407
- V. Tabelle der Absorption des Sryngengas durch eine Mischung aus Manganhyperoxyd und Kaliumoxyd bey der Bereitung des mineralischen Chamäleons 408
-

C h e m i e
der
u n o r g a n i s c h e n N a t u r.

Zweite Abtheilung.
Chemie der metallischen Stoffe.

Chemie der Metalle.

THE
LIBRARY OF THE
MUSEUM OF NATURAL HISTORY
LONDON
1871

Von den Metallen.

§. 1465.

Metalle (schwere Metalle, eigentliche Metalle) nennen wir den früher (B. III. S. 906) gegebenen Ansichten gemäß, und im Gegensatz der Metalloide (B. III. S. 907) alle jene metallischen Stoffe, deren Dichtigkeit und das daraus folgende specifische Gewicht mehr als 5,900 beträgt. Sie unterscheiden sich von den Metalloiden (B. III. S. 907) hauptsächlich durch diese größere Dichtigkeit, die bey einigen derselben bis zu 20,000 und 22,000 steigt; und zum Theil auch dadurch, daß sie bey der gemeinen Temperatur zum Orygen weniger Verwandtschaft zeigen als die Metalloide, daß sie mehr Oxydationsstufen haben als die Metalloide, und daß sie in der Regel härter sind als diese, und Klang besitzen. Doch sind die letztgenannten Unterscheidungszeichen mehr oder weniger schwankend und erleiden mehrere Ausnahmen; da einige Metalle keinen Klang von sich geben, wie z. B. das Bley und Mercur, andere wieder, obwohl sehr langsam, schon an der Luft und in der gemeinen Temperatur oxydirt werden, wie das Bley, Arsenik und Mangan, und noch andere nicht viel härter oder auch weicher sind als mehrere Metalloide, wie z. B. das Bley und Mercur. (B. III. S. 906.)

Die Zahl der bis jetzt aufgefundenen eigenthümlichen Metalle beläuft sich (mit Ausnahme der Metalloide) auf 28; als: Arsenik, Antimon, Zinn, Tellur, Osmium, Chrom, Scheel, Molybdän, Bley, Tan-

tal, Mangan, Zink, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Wismuth, Uran, Titan, Cerer, Mercur, Silber, Gold, Platin, Palladium, Rhodium, Iridium und Radium ¹⁾.

§. 1466.

Man hat die Metalle nach sehr verschiedenen Ansichten in mehrere Unterabtheilungen zu bringen gesucht. Eine derselben leitete man, wie im Früheren bereits erwähnt wurde (S. III. §. 906), von dem Cohäsionsverhältniß der Metalle, eine andere von dem Verhalten derselben zum Oxygen ab.

Eine dritte Eintheilung ergab sich aus der Vereinigung der beyden vorigen, und führte dann zu folgender Anordnung.

I. Edle Metalle.

Mercur, Silber, Gold, Platin, Palladium, Rhodium, Iridium und Osmium.

¹⁾ Außer diesen bereits wohl bekannten Metallen zählt man auch mehrere problematische, deren Eigenthümlichkeit noch nicht genügend erwiesen ist. Dahin gehören: ein von John im Grau-Manganerze wahrgenommenes Metall; eine andere von Trommsdorff im Thüringischen Breccienbruch beobachtete metallische Substanz; ein von Thomson im Allenit entdecktes und Junium genanntes Metall; eine vom Grafen Barkowsky in einem in der Bukovina vorfindigen Erze entdeckte, und Buckowin genannte metallische Substanz; und endlich ein von Zuch angekündigtes und Gahnium genanntes neues Metall.

Mehrere andere vermuthete neue metallische Stoffe, als: von Vest's Junonium (Vestaeum), Proust's Silene, Richter's Niccolanum, Del Rio's Erythronium, Trommsdorff's Crodonium, und Lampadius's Wodanium, sind bereits von ihren Entdeckern selbst, oder von andern Naturforschern als Legirungen aus andern bekannten Metallen erkannt worden.

II. Uedle Metalle.

A) Dehnbare Metalle.

Zinn, Bley, Zink, Eisen, Nickel, Kupfer.

B) Spröde Metalle.

a) Schwer schmelzbare:

Chrom, Scheel, Molybdän, Tantal, Mangan, Uran, Titan, Cerer, Kobalt.

b) Leicht schmelzbare, oder versüchtigbare:

Arsenik, Antimon, Tellur, Wismuth.

Bey einer vierten Eintheilung der Metalle suchte man die Unterschiede noch näher zu bestimmen, indem man sie (mit Inbegriff der Metalloide) in folgende drey Classen brachte.

I. Metalloide.

A) Alkalische Metalle.

a) Alkalien bildende:

Kalium, Sodium, Lythium u. Ammonium (?).

b) Alkalische Erden bildende:

Baryum, Strontium, Calcium u. Magnium.

B) Erdige Metalle (welche durch Drydation Erden bilden).

Alumium, Glycium, Zirconium, Yttrium, Thorium, Silicium.

II. Eigentliche Metalle.

A) Edle Metalle (welche weder in niedriger, noch in der höchsten Temperatur merklich oxydirt werden, und das Wasser nicht zersetzen, und deren Dryde in der Hitze für sich reducirt werden).

Platin, Gold, Silber, Palladium, Rhodium und Iridium.

B) Übergangsmetalle (welche sich von den vorhergehenden dadurch unterscheiden, daß sie in höherer Temperatur nur unmerklich und langsam oxydirt werden).

Nickel, Osmium und Mercur.

C) Gemeine Metalle (welche bey irgend einer Tem-

peratur in der Luft oxydirbar sind, aber ohne den Zusatz von Reductionsmitteln nicht wieder zum metallischen Zustande zurückgeführt werden können).

a) Metalle, welche durch Drydation keine Säuren bilden.

aa) Höchst strengflüssige und nur in dem höchsten Grade einer anhaltenden Weißglühhize schmelzbare Metalle.

Titan, Cerer, Scheel, Uran und Mangan.

bb) Etwas weniger strengflüssige, aber in der Weißglühhize leicht schmelzende Metalle.

Kobalt, Eisen und Kupfer.

cc) Leichtflüssige Metalle;

aaa) Nicht flüchtige.

Zinn und Wey.

bbb) Flüchtige.

Tellur, Antimon, Zink und Bismuth.

b) Metalle, welche durch Drydation Säuren bilden.

aa) Flüchtige.

Arsenik.

bb) Sehr strengflüssige.

Chrom und Molybdän.

III. Problematische Metalle.

Hierher gehören alle diejenigen, deren oben schon (S. 1465 *). Erwähnung geschah.

Eine fünfte Abtheilung entwarf Lhenard, indem er dabey das Verhalten der Metalle gegen das Oxygen und Wasser zum Grunde legte, und jene dadurch in folgende sechs Classen ordnete.

I. Classe (nach Analogie angenommen) 1).

Metalle, deren Verwandtschaft zum Oxygen so groß

1) Da bereits die meisten dieser Metalle, wenn auch nur in kleinen Spuren, reducirt worden sind, so dürfte wohl diese Classe mit der nächst folgenden zu vereinigen seyn.

ist, daß es bisher noch unmöglich blieb, ihren Oxyden das Oxygen zu entziehen (?).

Silicium, Zirconium, Aluminium, Yttrium, Glycium, Magnium, Thorium und Lanthium.

II. Classe.

Metalle, welche das Oxygen in allen Temperaturen absorbiren und auch das Wasser, selbst in der Kälte, schnell und dergestalt zerlegen, daß das Hydrogen mit Aufbrausen entbunden wird.

Calcium, Strontium, Baryum, Natrium und Kalium.

III. Classe.

Metalle, die das Wasser im kalten Zustande nicht, oder doch nur sehr langsam zerlegen; wohl aber dessen Zerlegung in der Rothglühhitze bewirken, und das Oxygen sowohl in der Kälte als in der stärksten Hitze absorbiren.

Mangan, Zinn, Zink, Eisen und Cadmium.

IV. Classe.

Metalle, welche das Wasser bey feiner Temperatur zerlegen, wohl aber das Oxygen bey allen Temperaturen absorbiren.

Arsenik, Molybdän, Chrom, Scheel, Tantal, Antimon, Tellur, Uran, Cerer, Kobalt, Titan, Wismuth, Bley und Kupfer.

V. Classe.

Metalle, die das Wasser in feiner Temperatur zerlegen, und das Oxygengas bey einem gewissen Wärmegrade absorbiren, aber, wenn dieser überschritten wird, sogleich wieder fahren lassen.

Nickel, Mercur und Osmium.

VI. Classe.

Metalle, welche weder das Wasser zerlegen, noch bey irgend einer Temperatur das Oxygen absorbiren.

Silber, Gold, Platin, Palladium, Rhodium und Iridium ¹⁾).

Nach einer sechsten Methode endlich hat man die Metalle (mit Ausnahme der Metalloide) in zwey Reihen gebracht, je nachdem sie durch ihre Verbindung mit dem Oxygen Säuren oder basische Oxyde zu bilden vermögend sind; und man zählet nach dieser Regel

a) zu den säurebildenden Metallen folgende:

Arsenik, Antimon, Zinn, Tellur, Osmium, Chrom, Scheel, Molybdän, Bley, Tantal und Mangan;

b) zu den oxydbildenden Metallen hingegen die nachstehenden:

Zink, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Bismuth, Uran, Titan, Cerer, Mercur, Silber, Gold, Platin, Palladium, Rhodium, Iridium, und Radium ²⁾).

¹⁾ Hierbey machet jedoch das Silber eine Ausnahme, da es in Dampfform bey der Berührung mit atmosphärischer Luft oder mit Oxygengas dennoch oxydirt wird. Auch wird der Charakter dieser Classe sehr schwankend, wenn wir uns erinnern, daß bey einer höheren, durch Galvanismus erzeugten Hitze (B. II. S. 428) selbst das Gold und Platin verbrannt werden kann.

²⁾ Karsten hat die Metalle außerdem noch auch, nach ihrem Vorkommen in den, zu sehr verschiedenen Zeiten, entstandenen, Gebirgsformationen, auf folgende Art chronologisch geordnet.

a) Ganz alte Metalle:

Molybdän, Zinn, Scheel, Cerer, Tantal, Chrom, Titan.

b) Von der ältern Zeit abstammende und in die neuere Zeit eingreifende Metalle:

Arsenik, Kobalt, Kupfer.

c) Metalle der mittleren Zeit:

Gold, Tellur, Antimon, Silber, Uran, Bismuth, Nickel.

Alle diese Eintheilungen sind jedoch, wie sich aus den früheren Bemerkungen sattsam ergibt (B. III. S. 900), mehr oder weniger schwankend. Wir werden uns indessen bey der Fortsetzung dieses Werkes an die letzte derselben halten, indem wir zuerst die säurebildenden und dann die oxydbildenden Metalle in der vorangeführten Ordnung abhandeln; obwohl auch diese Anordnung ihre Mängel hat, da sich die Dryde mehrerer unter den säurebildenden Metallen aufgeführten Stoffe, gegen einige gleichhoch zusammengesetzte Körper wie Säuren, gegen andere aber wie Basen verhalten.

S. 1467.

Die Eigenthümlichkeit der Metalle wurde viel früher als die metallische Natur der Metalloide (B. III. S. 907) erkannt; was uns indessen nicht befremden kann, wenn wir erwägen, daß mehrere Metalle im reinen oder metallischen Zustande in der Natur vorgefunden werden, und also durch ihre auszeichnendsten Eigenschaften, d. i. durch ihre Schwere, Dichtigkeit, und durch ihren Glanz, schon den ersten Menschen auffallen mußten, und diese durch eben dieselben Eigenschaften auch sehr wohl zu ihrer mannigfaltigen Benützung veranlassen konnten.

S. 1468.

Oft hat man es versucht, die Metalle durch ihre physischen Eigenschaften von andern Stoffen scharf zu unterscheiden. Aber, wenn es gleich nicht geläugnet werden

d) Größtentheils oder ganz neue Metalle:

Bley, Zink, Mangan, Mercur.

e) Alle Perioden durchlaufend.

Eisen.

f) Ganz ungewisse Metalle:

Platin, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium.

kann, daß der geübte Beurtheiler in den meisten Fällen schon beim ersten Anblick, durch die combinirte Beobachtung der Schwere, der Festigkeit und des Glanzes, ein Metall sogleich von andern Stoffen unterscheiden kann; so sind dennoch diese Kennzeichen, wie uns die tabellarische Übersicht derselben (s. d. Anh. I.) belehren kann, nicht ganz untrüglich (B. III S. 900). Eben so wenig ist diese Absicht auch durch die Vergleichung der chemischen Eigenschaften erreichbar; da sich die Metalle, wie so viele andere Stoffe, nach den allgemein gültigen Gesetzen der chemischen Anziehung mit andern Stoffen zu Verbindungen vereinigen, die sich zwar in vielen Fällen schon durch ihre größere Dichtigkeit und Schwere vor andern Verbindungen auszeichnen, aber dennoch auch in mehreren andern Fällen mit den analogen Verbindungen der Metalloide verwechseln lassen.

§. 1469.

Die Metalle kommen in der Natur theils gediegen, d. i. für sich allein und ohne Beymischung anderer Stoffe, theils verlarvt, d. i. mit andern Metallen verbunden, theils oxydirt, d. i. mit Oxygen verbunden, theils vererzt, d. i. mit Schwefel und oft zugleich mit andern Metallen verbunden, und theils, im oxydirten Zustande, mit Säuren zu Salzen verbunden vor; und die Methode, sie aus allen diesen Verbindungen isolirt darzustellen, bilden einen eigenen Zweig der technischen Chemie, welcher die Metallurgie und in sofern als die Ausscheidung auf trockenem Wege, in eigenen pyrotechnischen Apparaten (Hütten) Statt findet, die Hüttenkunst, Hüttenkunde genannt wird.

C h e m i e

der

säurebildenden Metalle.

1848

18

1848

Sechs und zwanzigste Unterabtheilung.

A r s e n i k.

S. 1470.

A r s e n i k (Giftmetall, Scherbenkobold, Fliegengift) nennen wir ein eigenthümliches Metall, welches man in Verbindung mit Schwefel oder Drygen schon vor längerer Zeit kannte, dessen metallische Natur uns jedoch nur erst durch Schröder's (1694), Brand's (1733), Maquer's (1746), Monnet's, Bergmann's und Scheele's (1777) Versuche genauer bekannt wurde. Im isolirten Zustande (d. i. als Aräoid) erscheint dieses Metall mit lebhaftem Glanze, und bläulichweißer, der des Stahles nicht unähnlicher Farbe. Es hat ein blätteriges Gefüge, krystallisirt unter gewissen Umständen in Octaëdern oder Tetraëdern, und besitzt so wenig Härte, daß es vom Messer angegriffen wird, und eine so ungemein große Sprödigkeit, daß es unter dem Hammer zerspringt, und sich im Mörser sehr leicht pulverisiren läßt. Das spec. Gewicht desselben hat man zwischen 8,000 und 8,300 gefunden. An der Luft wird dieses Metall bald schwarz, indem es sich mit dem Drygen der Atmosphäre verbindet. Auf das Wasser hat es keine Wirkung. Durch die Hitze wird es in verschlossenen Gefäßen schon bey $+ 180^{\circ}$ C. L. verflüchtiget, und setzet sich bey langsamem Erkalten in krystallinischer Form wieder ab; wird aber die Hitze sehr verstärkt und der Luft zugleich ein freyer Zutritt gestattet, so entzündet sich das-

selbe, und brennet, unter Verbreitung eines dicken, weißen, stark nach Knoblauch und Phosphor riechenden, Rauches, mit violetter Flamme. Im kalten Zustande besißt es keinen Geruch, riechet aber schon bey einer mäßigen Erwärmung schwach, und bey stärkerer Erhitzung indem es verflüchtigt wird stark nach Knoblauch. Durch seine große und zerstörende Einwirkung auf den thierischen Organismus, und selbst auf die Vegetabilien, gehört es zu den heftigsten Giften, und alle Versuche mit demselben erfordern daher die höchste Vorsicht.

S. 1471.

A) Verbindungen des Arseniks.

Im zweenen Grade der chemischen Anziehung ist dieses Metall im flüssigen Zustande ohne Zweifel ein Auslösmittel für viele andere Metalle, und wird umgekehrt auch von diesen aufgelöset.

An energisch-chemischen Verbindungen desselben mit andern unzerlegten Stoffen hingegen kennet man die nachstehenden, wobey dessen Äquivalent (nach Berzelius) = 940,77, (nach Bischof) = 940,22 angenommen wird.

Über die meisten dieser Verbindungen fehlen uns indessen die näheren Bestimmungen aus dem Grunde, weil die Bearbeitung des Arseniks, eben durch die höchst giftigen Eigenschaften, so gefahrvoll ist, daß man selbst bey der größten Vorsicht ihren Folgen kaum entgehen kann ¹⁾.

¹⁾ Der treffliche Gehlen wollte diese Lücke ausfüllen, indem er sich zur nähern Untersuchung des Arseniks widmete; allein unaussprechliche Leiden und nach wenigen Tagen der Tod waren das Resultat seines guten Willens, und die Wissenschaft erlitt einen Verlust, gegen welchen auch die vollständigste Bearbeitung dieses fürchterlichen Metalls nur ein schwacher Ersatz gewesen wäre.

N. 1472.

1) Arsenik mit Drygen. Man nimmt an, daß sich das Arsenik in vier Verhältnissen mit dem Drygen verbinde, und damit das Arsenik-Euboryd, das Arsenikforyd, die arsenigte Säure, und die Arseniksäure darstelle; worunter jedoch nur die beyden letzten Verbindungen von allen Chemikern anerkannt sind, während die beyden erstern von vielen bestritten werden. Die Zusammensetzung dieser Verbindungen wird übrigens folgendermaßen angezeigt.

		Arsenik		Drygen	
Arsenigte Säure		{ (n. Berzelius) 1 Aquiv. (= 940,77) + 3 Aquiv. (= 300) = 1240,77			
		{ (n. Bischof) 1 Aquiv. (= 940,22) + 3 Aquiv. (= 300) = 1240,22			
Arseniksäure . . .		{ (n. Berzelius) 1 Aquiv. (= 940,77) + 5 Aquiv. (= 500) = 1440,77			
		{ (n. Bischof) 1 Aquiv. (= 940,22) + 5 Aquiv. (= 500) = 1440,22			
In 100 Gewichtstheilen.					
Im Euboryd		In der arsenigten Säure			
n. Berzelius		n. Richter	n. Proust	n. Eberhard	n. Berzel n. A.
Arsenik	92,188 »	86,86 »	75 »	74,24 »	75,82 »
Drygen	7,812 »	13,14 »	25 »	25,76 »	24,18 »
100,000 1)	100,000 »	100,00 »	100 »	100,00 »	100,00 »

2) Späterhin änderte Berzelius seine Meinung dahin, daß vielleicht dieses Dryd gegen 100 Th. Arsenik entweder 11,907 oder 5,9535 Drygen enthalte.

In der Arseniksäure.					
	n. Richter	Buchholz	Proust	Thomson	Berzel n. A.
Arsenik	74,09	» 72	» 65,4	» 65,62	» 65,30
Oxygen	25,91	» 28	» 34,6	» 34,38	» 34,70
	100,00	» 100	» 100,0	» 100,00	» 100,00

(s. auch B. I. S. 206).

§. 1473.

a) Das Arsenik-Suboxyd (in der Vermuthung, daß diese Oxydationsstufe auch salzartige Verbindungen eingehe, auch zuweilen Oxydul genannt) bildet sich langsam durch Absorbition des Oxygens, wenn metallisches Arsenik der Luft ausgesetzt wird, auf der Oberfläche desselben als ein schwarzes Pulver (Berzelius erhielt es einmahl auf demselben Wege sehr leicht; in mehreren andern Fällen hingegen wollte der Versuch nicht gelingen, obwohl er das auf verschiedenen Wegen erzeugte Metall Jahrelang liegen ließ). Schneller soll die Bildung dieses Oxydes von statten gehen, wenn metallisches Arsenik mit Wasser angefeuchtet der Einwirkung der Luft überlassen wird. Am sichersten wird dasselbe aber, obwohl in geringer Menge, bey der, weiter unten angezeigten Darstellung des metallischen Arseniks aus der arsenigten Säure als Nebenproduct erzeugt. — In der Hitze zerfällt es in metallisches Arsenik und arsenigte Säure, welche letztere entweicht. Dieselbe Veränderung erleidet es auch bey der Behandlung mit Salzsäure, indem arsenigte Säure in die Flüssigkeit übergeht, und der Rest metallischen Glanz annimmt; aus welchem Umstande einige Chemiker die Folgerung gezogen haben, daß dieses Suboxyd ein Gemische aus arsenigter Säure und Arsenikmetall sey. Es ist übrigens weder im Wasser, noch in Säuren auflöslich.

S. 1474.

b) Das Arsenikoryd, als die zweite Oxydationsstufe des Arsenikmetalls, ist isolirt noch nicht dargestellt worden; allein Berzelius vermuthet dasselbe in einer höheren Verbindung, die er erhielt, als er 3 Th. salzsaures Mercurorydul mit 1 Th. pulverisirtem Arsenikmetall vermischte, in einem Glaskolben erhitzte. Es wurde dabei ein Amalgam von Arsenik und Mercur gebildet, und zugleich eine braunrothe Masse sublimirt, welche Berzelius für eine Doppelverbindung aus salzsaurem Mercurorydul und salzsaurem Arsenikoryd ansah, und zugleich aus dem Umstande, daß die letztere weder im Wasser noch in Salzsäure auflösbare Verbindung, mit Alkalien behandelte Salzsäure und arsenigte Säure an diese letzteren abgab, und ein metallisches Amalgam aus Arsenik und Mercur fallen ließ, den Schluß zog, daß das in der Verbindung enthaltene Arsenikoryd weniger Oxygen enthalten müsse, als die arsenigte Säure. Berzelius glaubt übrigens noch nicht entscheiden zu können, ob dieses Oxyd ein eigenthümliches, oder vielleicht das vorhin angeführte Suboryd (S. 1473) sey. Im ersten Falle läßt sich vermuthen, daß sich das Arsenik auch in mehreren andern Fällen, wenn es im oxydirten Zustande mit Säuren verbunden wird, in solchen Zusammensetzungen (die man bis jetzt als Verbindungen der arsenigten Säure mit andern Säuren ansieht S. 1476) auf dieser basischen Oxydationsstufe befinden werde. Wir werden solche Verbindungen daher auch bey der arsenigten Säure anführen, und es einstweilen dahin gestellt seyn lassen, ob nicht einige derselben, als namentlich die mit der Salzsäure (S. 1478) als Verbindungen mit diesem Oxyde anzusehen seyen.

§. 1475.

c) Arsenigte Säure (Arsenikoryd, weißer Arsenik, Arsenikblumen, Giftmehl, Rattengift, Hüttenrauch, und oft auch schlechtlin Arsenik) nennen wir jene Verbindung, die muthmaßlich die dritte Oxydationsstufe des Arseniks bildet, und, je nach den Umständen, unter welchen sie erzeugt wurde, bald als ein weißes Pulver von 3,766 spec. Gew., bald in durchsichtigen nadelförmigen, octaëdrischen oder tetraëdrischen Krystallen, und am häufigsten in Form einer dichten glasartigen Masse von 5,000 spec. Gew. erscheint, welche anfangs durchsichtig ist, aber an der Luft allmählich undurchsichtig und weiß wird (durch Erhizung zwar ihre Durchsichtigkeit wieder erlangt, aber an der Luft auch immer wieder verliert). Bey einer hinreichenden Erhöhung der Temperatur schmelzen alle vorerwähnten Modifikationen dieser oxydirten Substanz zum lehterwähnten Glase. Bey $+195^{\circ}$ C. L. sublimirt sie sich in verschlossenen Gefäßen unverändert. Auf glühende Kohlen gestreuet, oder auch bey der Erhizung in offenen Gefäßen, verflüchtigt sie sich als ein weißer, dicker, nach Knoblauch stinkender und giftiger Dampf. Ihr Geschmack ist herbe metallisch und hinterher süßlich. Auf organische, und vorzüglich auf thierische Körper wirket sie selbst in sehr kleiner Quantität höchst giftig und zerstörend ein.

§. 1476.

aa) Verbindungen der arsenigten Säure. Die arsenigte Säure verbindet sich sowohl mit andern Säuren als mit Basen, und man hat, weil sie hierbey bald die Rolle der Säure, bald die der Base spielt, die erstere dieser Verbindungen Arsenikorydsalze, die lehtere hingegen arsenigtsaure Salze genannt. Die erstern unter diesen Verbindungen werden durch Schwefelhydrogen gelb gefällt, indem sich gelbes Schwefelarsenik erzeugt. Die Verbindun-

gen der arsenigten Säure mit Alkalien erscheinen gewöhnlich in Form kleberiger, dicker, gelb gefärbter, nicht krystallisirbarer Massen, welche Arseniklebern genannt werden, einen starken ekelhaften Geruch besitzen, im Wasser auflöslich sind, und gleichfalls nur durch schwache Verwandtschaft bestehen; so zwar, daß sie sehr leicht durch die meisten Säuren, und oft sogar durch die Carbonensäure auf die Art zerlegt werden, daß die arsenigte Säure als ein weißes Pulver niederfällt. Kupferoxyd-Ammoniak bringet in der Auflösung dieser Salze einen gelblichgrünen Niederschlag hervor; Schwefelhydrogen gar keinen, es sey denn zugleich eine Säure hinzugesetzt worden, die das Alkali binden könnte. Durch Kohlen und andere leicht entzündliche Substanzen, ja selbst durch Metalle, werden sämmtliche Verbindungen der arsenigten Säure, wenn man sie damit gemischt erhizet, zersezt, und indem jene oxydirbaren Körper selbst oxydirt werden, wird das Arsenik entweder im metallischen Zustande sublimirt, oder, wenn eine metallische Substanz im Uebermaß zugesetzt wurde, mit dieser legirt. Auch schon durch Erhizung allein werden diese Verbindungen zerlegt, indem die arsenigte Säure verflüchtigt wird. — Die arsenigtsauren Erden sind, so viel bis jetzt bekannt ist, im Wasser unauflöslich, und erscheinen als ein weißes Pulver. — Sowohl die alkalischen als die erdigen Salze werden in der Regel auf die Art erzeugt, daß man die Auflösung der arsenigten Säure mit den die Basen enthaltenden Auflösungen vermischt, wobey die erdigen Salze niedergeschlagen werden. Im Einzelnen kennen wir folgende Verbindungen dieser Säure.

S. 1477.

1) Arsenigte Säure mit Wasser. Das Hydrat der arsenigten Säure entstehet allemahl, wenn irgend eine Auflösung eines arsenigtsauren Salzes durch Säuren zersezt

wird, wobey es als ein weißes Pulver zu Boden fällt. Es wird in der Hitze dergestalt zersezt, daß das Wasser entweicht und die arsenigte Säure zum glasartigen Zustande schmilzt (S. 1475).

In größern Quantitäten Wassers ist die arsenigte Säure auflöslich, und um so auflöslicher, je höher die Temperatur dabey gesteigert wird; doch sind die Meinungen über die Quantitätenverhältnisse noch sehr getheilt, obgleich sie, da die Anwendung solcher Auflösungen in der Medizin von der höchsten Wichtigkeit ist, häufig untersucht worden sind.

Klaproth fand daß 1 Th. arsenigte Säure bey $+15^{\circ}$ C. L. 400, und bey der Siedhize des Wassers 12,95 Th. Wasser zur Auflösung erforderte ¹⁾.

Fischer fand die Auflöslichkeit der arsenigten Säure im Wasser sehr variabel, indem drey verschiedene Versuche, die er durch Behandlung gleicher Quantitäten dieser Säure mit gleichen Quantitäten Wassers in drey verschiedenen Apotheken anstellen ließ; die drey Proben a, b, c, enthielten nämlich nach fünf Tagen gegen 1 Th. arsenigte Säure 70, 117 und 116 Th., nach zwölf Tagen aber 66, 75 und 88 Th. Wasser. Die Ursachen dieser Differenzen suchte Fischer anfänglich in dem mehr oder weniger fein gepulverten Zustande der arsenigten Säure ²⁾. Späterhin änderte derselbe seine Meinung jedoch dahin: daß die arsenigte Säure als solche im destillirten Wasser unauflöslich sey, und daß die Auflösung nur dann erfolge, wenn eine höhere Oxydation der Säure eintrete; welche wieder entweder durch Erhizung der Mischung auf $50 - 100^{\circ}$ C. L., oder im kalten Zustande in längerer Zeit dadurch entstehe, daß sich ein Theil der Säure auf Kosten eines andern Theiles höher oxydire; daß für die letzte Ansicht hauptsächlich

¹⁾ Neues Journ. f. Chemie u. Physik. B. VI. S. 231.

²⁾ Neues Journ. f. Chemie u. Physik. B. VI. S. 236.

jene Erfahrung spreche, vermöge welcher die arsenigte Säure niemahls gänzlich aufgelöst werden könne, sondern immer einen Rückstand hinterlasse, welcher sich sogar, wenn viel Wasser angewendet worden sey, durch eine, den veränderten Drydationszustand beurekundende, gelbliche Farbe auszeichne u. s. w. ¹⁾).

Buchholz endlich schrieb die verschiedene Auflöslichkeit einzig und allein auf Rechnung der starken Cohäsion der Theilchen in der arsenigten Säure, und folgerte daraus, daß die Auflösung um so mehr begünstiget werde, je feiner die Säure pulverisirt worden sey. Nach seiner Erfahrung erfolgte übrigens die vollständige Auflösung, wenn 1 Th. der glasartigen Säure mit 1000 Theilen destillirten Wassers bey 16 — 20° C. F. in Berührung gebracht und häufig umgeschüttelt wurde, erst in vierzehn Tagen. Wurden hingegen 100 Th. dieser Säure mit 1000 Th. Wassers eben so behandelt, so löste dieses in 24 Stunden 18¹/₂ Th., in vierzehn Tagen aber 20 Th. auf. Bey der Siedhize erforderte ferner 1 Th. der Säure 12²/₁₀ Th. Wasser zur Auflösung u. s. w. ²⁾).

Ob nur hier die Cohäsion so bedeutenden Einfluß haben konnte, oder ob wirklich bey der Auflösung eine chemische Veränderung einwirke, bleibt also noch näher zu untersuchen. Sollte aber das letztere der Fall seyn, so ist es wohl auch sehr wahrscheinlich, daß vielleicht die im Handel vorkommende Säure an sich schon verschieden sey, und, als Folge verschiedener Umstände bey der Erzeugung, bald mehr, bald weniger Drygen enthalten könne; und daß mithin auch eine Drydationsstufe des Arseniks möglich sey, die zwischen die der arsenigten Säure und Arseniksäure falle. Die Auflösung der arsenigten Säure ist farbenlos und rö-

1) Neues Journ. f. Chemie u. Physik. B. XII. S. 155.

2) Neues Journ. f. Chemie u. Physik. B. VII. S. 387.

thet nur schwach das Lackmuspapier. Wird sie mit siedendem Wasser bereitet, so setzet sie, nach Klaproth, beym Erkalten so viel arsenigte Säure in kleinen tetraëdrischen Krystallen ab, daß gegen 33 Th. Wasser nur 1 Th. dieser Säure zurück bleibt.

Auch im Alkohol ist diese Säure, obwohl nur in geringer Menge auflöslich.

§. 1478.

a) Arsenigte Säure mit Salzsäure. Die Verbindung aus arsenigter Säure und Salzsäure, oder das salzsaure Arsenikoryd erhält man auf folgenden Wegen: a) wenn man metallisches Arsenik im verkleinerten Zustande in oxydirter salzsaures Gas bringet, wobey unter Verbreitung eines röthlichweißen Lichtes die freywillige Entzündung dieses Metalles erfolgt, und das Arsenik Oxygen von der oxydirten Salzsäure aufnimmt, und dann in Gestalt von weißen Dampfen mit minder oxydirter gemeiner Salzsäure verbunden wird; b) wenn man metallisches Arsenik mit concentrirter Salzsäure kochet, wobey das Metall auf Kosten des Wassers oxydirt, und zugleich Arsenikhydrogen gebildet wird, aber immer nur eine viel Wasser enthaltende Verbindung entstehet; c) wenn arsenigte Säure in concentrirter Salzsäure aufgelöst wird, wobey aber ebenfalls nur eine wasserhaltende Verbindung erzeugt wird; d) wenn man 1 Th. arsenigte Säure mit 3 Th. Küchensalz und $1\frac{1}{2}$ Th. rothgebranntem schwefelsaurem Eisenoryd genau vermengt, und aus einer im Sandbade liegenden gläsernen Retorte destillirt, wobey die Schwefelsäure des schwefelsauren Eisenorydes das Küchensalz zersetzt und mit dem Natriumoryd schwefelsaures Natriumoryd bildet, die Salzsäure aber mit der arsenigten Säure vereinigt wird, und in die Vorlage übergeheth, während das schwefelsaure Natriumoryd und das Eisenoryd im Rückstande bleibt. Das

Destillat gehet hierbey anfangs mit mehr Wasser vermischt und späterhin im entwässerten Zustande über, und beyde Flüssigkeiten bilden zwey Schichten in der Vorlage, deren eine dünner ist und äzendes Arseniköhl genannt wird, während die andere schwerer ist und Arsenikbutter heißet; e) wenn ein Gemenge von 1 Th. Arsenikmetall und 6 Th. salzsaurem Mercuroryd in einer Retorte erhitzt werden, wobey das Arsenik durch das Orygen des Mercurorydes (welches auf Orydul zurückgeführt wird) oxydirt, und dann mit einem Theil der Salzsäure verbunden wird, während salzsaures Mercurorydul zurück bleibt: f) wenn 1 Th. Schwefelarsenik mit 2—3 Th. salzsaurem Mercuroryd der Destillation unterworfen wird; wobey auf dieselbe Art der Schwefel und das Arsenik oxydirt, und die gesuchte Verbindung übergetrieben wird, während schwefelsaures Mercurorydul im Rückstande bleibt; g) und endlich läßt sich die arsenigte Säure auch in wässriger oxydirter Salzsäure auflösen, wobey aber noch näher zu untersuchen ist, ob diese Verbindung das Arsenik nicht auf einer höheren Oxydationsstufe enthalte. — Zu allen diesen Versuchen wird indessen die höchste Vorsicht nöthig, weil alle Arsenikverbindungen giftig sind, und überdieß in jenen Fällen, wo wasserhaltige Materialien verwendet werden, durch Zersetzung des Wassers auch Arsenikhydrogen entbunden wird, dessen Einathmung die fürchterlichste Vergiftung zur Folge hat.

Das salzsaure Arsenikoryd erscheint im concentrirtesten Zustande als eine sehr schwere, durchsichtige, etwas bräunlich gefärbte, syrupartig dicke, und flüchtige Flüssigkeit; welche an der Luft weiße, erstickende und sehr stinkende Dämpfe ausstößt, und selbst bey -29° C. F. noch nicht stocket (doch aber nach einiger Zeit Krystalle absetzt, welche noch nicht hinlänglich untersucht sind, und entweder arsenigte Säure, oder bas. salzsaures Arsenikoryd seyn können)

und das Wasser begierig an sich zieht. In solchem Zustande wird diese Verbindung auch Arsenikbutter genannt; sie löset den Phosphor, ohne leuchtend zu werden, und fast in allen Verhältnissen den Schwefel unter Mitwirkung der Wärme auf, läßt jedoch beyde während dem Erkalten fast gänzlich wieder fallen; sie löset ferner das Serpentinöhl, Olivenöhl und Geigenharz auf; auch absorbirt sie ihr zehnfaches Volumen an salzcarbonsaurem Gas, welches sie jedoch bey der Vermischung mit Wasser wieder fahren läßt. Von der Salzsäure wird sie in allen Verhältnissen aufgelöst. Wird sie der Luft ausgesetzt, so zieht sie bald Feuchtigkeit an, und gehet in eine dünnflüssigere, farblose Flüssigkeit über, die Arseniköhl genannt wird. Dieselbe Veränderung erleidet sie aber auch, wenn sie mit wenigem Wasser vermischt wird; auch erhält man sie in diesem Zustande, wenn sie aus wasserhaltigen Materialien bereitet wird. Mit dem Ammoniak bildet sie nach Laffone ein dreysaches Salz, das salzarsenigt saure Ammoniak (Arseniksalmiak). Mit vielem Wasser vermischt wird sie dergestalt zerlegt, daß ein basisches Salz, basisches salzsaures Arsenikoxyd in Gestalt eines weißen Pulvers zu Boden fällt, während ein saures Salz in Auflösung zurück bleibt. Auch wird sie durch carbonsaure Alkalien zerlegt, indem die Alkalien die Salzsäure binden, die arsenigte Säure aber größtentheils niederschlagen, während die Carbonsäure mit Aufbrausen ausgetrieben wird.

§. 1478. C. A. Die sogenannte Arsenikbutter ist als eine Verbindung aus Chlorine und Arsenik (B. I. S. 443). Chlorin-Arsenik, das Arseniköhl aber als hydrochlorinsaures Arsenikoxyd (B. I. S. 446) anzusehen.

§. 1479.

3) Arsenigte Säure mit Jodsäure. Wenn oxydirte Jodsäure mit Arsenik und Wasser behandelt wird, so erfolgt eine dunkel purpurrothe Verbindung die sauer reagirt, und jodsaures Arsenikoryd zu seyn scheint. Mit Kaliumoxyd übersättiget wird die Auflösung wasserhell, indem sie wahrscheinlich in jodsaures und arsenigsaures Kaliumoxyd übergeht.

Diese Verbindung ist hydrojodsaures Arsenikoryd. (B. I. S. 453.)

§. 1480.

4) Arsenigte Säure mit Flußsäure. Die Flußsäure löset die arsenigte Säure auf, und bildet eine salzartige Verbindung, das flußsaure Arsenikoryd, die aber noch nicht näher untersucht worden ist.

§. 1481.

5) Arsenigte Säure mit Boronsäure. Wenn die Auflösungen dieser beyden Säuren mit einander vermischt werden, so erfolgt eine gegenseitige Verbindung, welche im Wasser kaum auflösliche Krystalle bildet. Setzt man hingegen eine Mischung von trockener Boronsäure und arsenigter Säure einer höhern Temperatur aus, so wird eine im Wasser auflösliche Masse gebildet, aus deren Auflösung sich das boronsaure Arsenikoryd theils als ein graugelbes Pulver, theils in der Gestalt ästiger und spießiger Krystalle absondert.

§. 1482.

6) Arsenigte Säure mit Phosphorsäure. Das phosphorsaure Arsenikoryd erhält man durch Auflösung der arsenigten Säure in flüssiger Phosphorsäure, und durch Abdampfung der Auflösung, in kleinen körnigen Krystallen. Auch wird diese Verbindung im glasartigen Zustande gebildet, wenn man beyde Säuren zusammenschmilzt.

§. 1483.

7) Arsenigte Säure mit Schwefelsäure. Durch Kochen wird zwar die arsenigte Säure in concentrirter Schwefelsäure aufgelöst; allein die Verbindung ist so schwach, daß schon während ihrem Erkalten fast alle arsenigte Säure in krystallinischen Körnern ausgeschieden wird.

§. 1484.

8) Arsenigte Säure mit Kaliumoxyd. Das arsenigtsaure Kaliumoxyd (arsenigtsaures Kali, fire Arsenikleber) erhält man, wenn man der in einem Glaskolben erhitzten Kaliumoxydlauge, so lange als noch etwas aufgelöst wird, unter stetem Umrühren, fein pulverisirte arsenigte Säure im Uebermaß zusetzt, und die durch 15—20 Minuten gekochte Mischung von der überschüssigen arsenigten Säure abfiltrirt und verdünstet, als eine gelbe nicht krystallisirbare Flüssigkeit, die einen ekelhaften Geruch besitzt und nach Berzelius folgendermaßen zusammengesetzt ist.

1 Aquiv. Kaliumoxyd	= 1179,83
2 Aquiv. arsenigte Säure	= 2481,54
<hr/>	
1 Aquiv. derselben also	= 3661,37.

In 100 Gewichtstheilen

Kaliumoxyd	32,22
Arsenigte Säure	67,78

100,00.

In der Hitze wird dieses Salz zersetzt, indem sich die Säure verflüchtigt. Säuren schlagen aus demselben die arsenigte Säure nieder, indem sie sich mit dem Kaliumoxyd verbinden. — Dasselbe findet seine Anwendung theils zur Darstellung der unauflöslichen arsenigtsauren Salze im Wege doppelter Wahlverwandtschaft (§. 1476), theils auch in der Färbekunst und Rattendruckerey, für deren Zwecke es als Weizmittel und zur Befestigung und Erhöhung der Farben dient.

§. 1485.

9) Arsenigte Säure mit Natriumoxyd. Das arsenigtsaure Natriumoxyd (arsenigtsaure Soda) wird wie das vorige Salz bereitet, und hat auch dieselben Eigenschaften. Setzt man jedoch das Natriumoxyd im Uebermaß hinzu, so wird die Verbindung, wahrscheinlich indem ein basisches Salz entsteht, fähig in ansehnlichen Krystallen anzuschließen. Berzelius berechnet die Zusammensetzung für das nicht krystallisirbare Salz auf

1 Aequiv. Natriumoxyd	= 781,84
2 Aequiv. arsenigte Säure	= 2481,54
<hr/>	
1 Aequiv. desselben also	= 3263,38.

Oder in 100 Gewichtstheilen

Natriumoxyd	23,96
Arsenigte Säure	76,04
<hr/>	
	100,00.

Es wird auf dieselbe Art zerlegt und angewendet wie das gleiche Salz des Kaliumoxydes.

§. 1486.

10) Arsenigte Säure mit Baryumoxyd. Das arsenigtsaure Baryumoxyd fällt, wenn eine Auflösung der arsenigten Säure in Barytwasser gegossen wird, in weißen Flocken nieder, scheint aber zum Theil auch in der Flüssigkeit aufgelöst zu bleiben. Seine Zusammensetzung ist nach Berzelius

1 Aequiv. Baryumoxyd	= 1913,86
2 Aequiv. arsenigte Säure	= 2481,54
<hr/>	
1 Aequiv. desselben also	= 4395,40.

In 100 Gewichtstheilen

Baryumoxyd	43,54
Arsenigte Säure	56,46
<hr/>	
	100,00.

§. 1487.

11) Arsenigte Säure mit Strontiumoxyd. Das arsenigtsaure Strontiumoxyd wird gebildet, wenn man die Auflösung der arsenigten Säure in Strontianwasser gießt. Die Flüssigkeit bleibt klar, weil dieses Salz auflöslich im Wasser und sogar unkrystallisirbar ist. Durch Barytwasser wird sie zerlegt, indem arsenigtsaurer Baryt entsteht und das Strontiumoxyd ausgeschieden wird. Nach Berzelius ist die Zusammensetzung:

1 Äquiv. Strontiumoxyd	= 1294,60
2 Äquiv. arsenigte Säure	= 2481,54
1 Äquiv. desselben also	= 3776,14.

In 100 Gewichtstheilen.

Strontiumoxyd	34,28
Arsenigte Säure	65,72
	100,00.

§. 1488.

12) Arsenigte Säure mit Calciumoxyd. Wenn man die Auflösung der arsenigten Säure in Kaltwasser gießt, so erfolgt augenblicklich ein weißer unauflöslicher Niederschlag, welcher neutrales arsenigtsaures Calciumoxyd ist; aber es bleibt zugleich auch etwas arsenigte Säure in der Flüssigkeit zurück, und wird späterhin mit Calciumoxyd verbunden in kleinen Krystallen abgesetzt, woraus man auch auf ein saures Salz geschlossen hat. — Durch die Unauflöslichkeit des neutralen Salzes eignet sich das Kaltwasser als Reagens auf Arsenik, da auch noch so kleine Mengen des letztern, wenn Kaltwasser hinzugegossen wird, durch eine schnelle Trübung angezeigt werden. Die Zusammensetzung des neutralen Salzes ist nach Berzelius

1 Äquiv. Calciumoxyd	= 712,06
2 Äquiv. arsenigte Säure	= 2481,54
1 Äquiv. desselben also	= 3193,60.

In 100 Gewichtstheilen.

Calciumoxyd 22,30

Arsenigte Säure 77,70

100,00.

§. 1489.

13) Arsenigte Säure mit Alumiumoxyd. Das arsenigtsaure Alumiumoxyd wird im Wege doppelter Wahlverwandtschaft erzeugt, wenn man arsenigtsaures Calciumoxyd mit salpetersaurem Alumiumoxyd vermischt, und ist noch nicht näher untersucht. Es bestehet nach Berzelius aus

1 Äquiv. Alumiumoxyd = 642,32

2 Äquiv. arsenigter Säure = 3722,31

1 Äquiv. desselben also = 4364,63.

In 100 Gewichtstheilen.

Alumiumoxyd 14,72

Arsenigte Säure 85,28

100,00.

§. 1490.

14. Arsenigte Säure mit Siliciumoxyd. Man kennet zwar die Verbindung aus beyden im isolirten Zustande noch nicht; aber es ist zu vermuthen, daß sie in der höheren Zusammensetzung mit andern Oxyden existire, da wir so oft die arsenigte Säure in glasartige Mischungen eingehen sehen. (B. III. S. 568.)

§. 1491.

15) Arsenigte Säure mit Ammoniak. Das arsenigtsaure Ammoniak (flüchtige Arsenikleber) wird wie das arsenigtsaure Kaliumoxyd auf dem Wege der unmittelbaren Zusammensetzung erzeugt. Es bestehet nach Berzelius aus

1 Äquiv. Ammoniak 214,57

1 Äquiv. arsenigter Säure 1240,77

1 Äquiv. desselben also 1455,34.

In 100 Gewichtstheilen:

Ammoniak	14,79
Arfenigte Säure	85,21

100,00.

§. 1492.

16) Arfenigte Säure mit Schwefelhydrogen. Wenn eine Auflösung der arfenigten Säure mit wässerigem Schwefelhydrogen zusammengegossen wird, so nimmt die Mischung, ohne getrübt zu werden, sogleich eine gelbe Farbe an. Diese Verbindung, das Schwefelhydrogen-Arfenikoryd, scheint also entweder an und für sich auflöslich zu seyn, oder wird vielleicht auch nur durch ein Uebermaß des Schwefelhydrogens in der Auflösung erhalten. Bey der Hinzukunft einer andern stärkern Säure erfolgt jedoch ein gelber Niederschlag, und es bleibt noch zu untersuchen übrig, ob dieser Schwefelhydrogen-Arfenikoryd, oder, in Folge einer gänzlichen Zersetzung, gelbes Schwefelarsenik ist, dem er ganz ähnlich sieht. — In Beziehung auf die Eigenschaften dieser Verbindung kann man die arfenigte Säure und das Schwefelhydrogen als gegenseitige Reagentien anwenden, zu welcher Absicht in beyden Fällen die gelbe Färbung, und späterhin die durch Säuren erfolgende Trübung zum Kennzeichen dienet.

§. 1493.

17) Fernere Verbindungen der arfenigten Säure. Diese Verbindungen (B. I. S. 397) kommen in der Folge bey den dieselben eingehenden Basen insbesondere noch vor.

§. 1494.

bb) Zersetzung der arfenigten Säure. Die arfenigte Säure wird zersetzt: a) durch Hydrogen gas, wenn dieses über die erhitzte Säure strömt, oder mit dem Dampfe derselben in Berührung kommt, wobey Wasser gebildet und metalli-

ches Arsenik abgeschieden wird: b) durch Erhizung mit Kohle, wobey nach Umständen Carbonoxydgas oder Carbonsäure entweicht und metallisches Arsenik sublimirt wird: c) durch Erhizung mit Phosphor oder Schwefel, wobey dieselbe desoxydirt und mit einem Theil dieser Substanzen zu Phosphorarsenik oder Schwefelarsenik verbunden wird: d) durch Kalium und Natrium, durch welche sie selbst bey gelinder Erhizung unter lebhafter Feuererscheinung auf den metallischen Zustand zurückgeführt wird, während sich diese Metalloide zu Alkalien oxydiren.

§. 1495.

cc) Darstellung der arsenigten Säure. In der Natur wird sie nicht vorgefunden, und muß daher auf künstlichen Wegen erzeugt werden. Sie wird gebildet: a) wenn man Arsenikmetall in Berührung mit der Atmosphäre erhizt, wobey das Metall, je nach Verschiedenheit der Temperatur, entweder ohne Feuererscheinung, oder mit bläulicher Flamme verbrennend, oxydirt, und die entstandene arsenigte Säure in weißen Dämpfen verflüchtigt wird: b) wenn man metallisches Arsenik mit Salz- oder Schwefelsäure kocht, wobey das Metall auf Kosten des Wassers oxydirt, und zugleich Arsenikhydrogen entbunden wird. Gewöhnlich aber, und oft als Nebenproduct, wird diese Säure im Großen erzeugt: indem man arsenikhaltige Erze in eigens dazu erbauten Reverberiröfen erhizet, und die ausgetriebenen Dämpfe, welche durch Verbrennung des Arsens entstehen, in horizontal liegenden Canälen (Gistfängen), die auf 100 Fuß Länge gemauert, dann aber noch 150 bis 200 Fuß lang aus Holz gezimmert und im Zickzack aufgeführt sind, auffängt; die in jenen Canälen verdichtete graue Substanz (das Giftmehl) aber, durch wiederholte Sublimation aus gußeisernen Gefäßen reiniget, und so die gesuchte arsenigte Säure, oder den künstlichen

weißen Arsenik darstellt. — Da indessen die auf diesem Wege erzeugte arsenigte Säure oft auch mit etwas Arseniksäure oder wohl auch mit Schwefel *re.* verunreiniget ist, so bewirkt man zum chemischen Gebrauch die reinere Darstellung dadurch, daß man sie mit etwas Kaliumoxydhydrat einer wiederholten Sublimation unterwirft.

§. 1496.

dd) Anwendung der arsenigten Säure. Sie wird angewendet: in der Färberey und Rattundruckerey, wobey sie zur Nuancirung und Befestigung der Farben sehr wesentlich mitwirkt; zur Bereitung der Glasfritten (B. III. S. 568); zur Darstellung arsenikhältiger Metalllegirungen, zu welcher Absicht sie mit den Metallen und mit den nöthigen Reductionsmitteln zusammen geschmolzen wird u. s. w. — Auch hat man in der neueren Zeit Versuche gemacht, sie zur Sicherung organischer Körper gegen die Fäulniß zu verwenden, indem man Fleisch *re.* in der Auflösung dieser Säure lange Zeit hindurch unverändert erhielt, und aus dieser Erfahrung folgerte: daß die arsenigte Säure auch zur Erhaltung der Naturalien (z. B. in Naturaliensammlungen, wobey sie zugleich auch die Insecten entfernen könnte) und der Leichname dienen werde; und daß man aus der Unverweslichkeit irgend einer Leiche auf Arsenikvergiftung schließen könne *re.*

§. 1497.

d) Die Arseniksäure, als die muthmaßlich vierte Oxydationsstufe des Arseniks, wurde von Scheele 1775 entdeckt. Sie erscheint als eine weiße, feste und geruchlose Masse von 3,391 spec. Gewicht. Auf der Zunge ist sie anfangs beynah geschmacklos, äußert aber späterhin dennoch einen sehr sauren, ägenden Geschmack, und ist im höchsten Grade giftig. Sie röthet das Lackmuspapier.

Schon bey mäßiger Glühhiße schmilzt sie zum durchsichtigen Glase, und greifet dann die Schmelzgefäße sehr heftig an. Ihre Feuerbeständigkeit übersteiget bey weitem die des Arsenikmetalls und der arsenigten Säure; bey fortgesetzter Erhöhung der Temperatur wird sie aber dennoch nach und nach in arsenigte Säure und Oxygengas zersezt, die sich beyde verflüchtigen. An der Luft zerfließet sie und ist auch leicht auflöslich im Wasser.

§. 1498.

aa) Verbindungen der Arseniksäure. Die Arseniksäure zeigt zu andern gleichhoch zusammengesetzten Körpern eine viel stärkere Verbindungsverwandschaft als die arsenigte Säure; dem Baryum- und Calciumoxyd ist sie näher verwandt als den Alkalien. In flüssigen Säuren löset sie sich auf, ohne daß man jedoch nach den bisherigen Erfahrungen berechtiget wird, energische Verbindungen voraus zu sezen; mit Basen aller Art hingegen gibt sie sehr feste Verbindungen, die arseniksauren Salze; deren allgemeine Kennzeichen darin bestehen: daß sie mit Kohle geglüht, zersezt werden, und metallisches Arsenik sublimirt wird; daß sie für sich allein oft auch eine sehr starke Glühhiße unverändert aushalten; daß sie durch Schwefelhydrogen mit der Zeit gelb gefärbt werden; und daß sie durch Schwefel-, Salpeter- und Salzsäure auf nassem Wege zersezt werden (doch kann die Arseniksäure auf trockenem Wege, und wahrscheinlich durch ihre Feuerbeständigkeit auch umgekehrt andere Salze zersezzen, z. B. das schwefelsaure Kalium- und Natriumoxyd, das salpetersaure Kaliumoxyd, das salzsaure Ammoniak und Natriumoxyd u. s. w.). In diesen Verbindungen zeigt die Arseniksäure eine Sättigungscapacität, die nach Berzelius = 13,886 ist. Im Einzelnen kennen wir folgende Verbindungen.

§. 1499.

1) Arsenikſäure mit Waſſer. Die conſtante Verbindung aus beyden, das Arsenikſäurehydrat iſt, obwohl deſſen Daſeyn nicht bezweifelt werden kann, noch nicht näher beſtimmt worden, weil dieſe Säure eine ſehr große Anziehung zum Waſſer zeigt, und daſſelbe daher oft in ſehr verſchiedenen Verhältniſſen enthält. Vermöge dieſer großen Verwandtſchaft ziehet auch der Luſt ausgeſetzte Arsenikſäure bald Feuchtigkeith an, und zerfließet endlich. In 6 Theilen kalten Waſſers wird ſie nur langſam aufgelöſt, und dieſe Auflöſung beſitzt einen ſauren, ägenden und metalliſchen Geſchmack, und wird durch Schwefelhydrogen gelb niedergeſchlagen. 2 Th. kochendes Waſſer nehmen aber ſchnell 1 Th. dieſer Säure auf, welcher auch, wenn bereits die Hälfte des Waſſers verdünſtet iſt, noch aufgelöſt bleibt und eine ſyrupähnliche Conſiſtenz annimmt. Bey fortgeſetzter Verdampfung des Waſſers ſcheiden ſich kleine körnige Kryſtalle ab, die vielleicht als das Hydrat anzufehen ſind.

§. 1500.

2) Arsenikſäure mit Kaliumoxyd. Man kenneſt zwey Verbindungen dieſer beyden Subſtanzen, eine baſiſche und eine ſaure.

Das baſiſche arſenikſaure Kaliumoxyd (baſiſches oder neutrales arſenikſaures Kali) erhält man durch Sättigung der Arsenikſäure mit carbonſaurem Kaliumoxyd, wobey Carbonſäure entweicht und das erzeugte Salz, nach der Verdünſtung des Waſſers als eine weiße Maſſe zurück bleibt; welche an der Luſt zerfließet, im Waſſer ſehr auflöſlich und nicht kryſtalliſirbar iſt, auf das Lackmuſpapier nicht wirket, aber den Veilchensaft grün färbt, bey der Erhitzung im Schmelztiegel theils zum weißen Glaſe ſchmilzt, und theils in das nachfolgende ſaure Salz übergeht, durch Schwefelſäure vermöge einfacher, durch

salpeter-, salz- und essigsaures Baryumoxyd, und durch essigsaures Calcium- und Magniumoxyd aber im Wege doppelter Wahlverwandtschaft (B. III. S. 546?) zersezt wird, und endlich auch durch Erhizung mit $\frac{1}{8}$ Kohlenpulver dergestalt zerfällt, daß Carbonssäure entweicht, metallisches Arsenik sublimirt wird, und carbonsaures Kaliumoxyd im Rückstande bleibt. Die Bestandtheile dieses Salzes sind nach Berzelius

1 Äquiv. Arsenikssäure	=	1440,77
1 Äquiv. Kaliumoxyd	=	1179,83
<hr/>		
1 Äquiv. desselben also	=	2620,60.

In 100 Gewichtstheilen.

	n. Berzelius
Arsenikssäure	54,98
Kaliumoxyd	45,02
	<hr/>
	100,00.

Das saure essigsaure Kaliumoxyd (saures arseniksaures Kali, Macquer's arsenikhältiges Mittelsalz) erhält man: a) wenn das vorerwähnte basische Salz erhizt wird (s. oben); b) wenn das basische Salz so lange mit Arsenikssäure versezt wird, bis es den Weilchensaft nicht mehr verändert und das Lackmuspapier röthet; c) wenn man gleiche Theile arsenigte Säure und salpeterfaures Kaliumoxyd der Destillation unterwirft, und den in der Retorte vorfindigen Rückstand in gleichen Theilen Wassers auflöset, die filtrirte Auflösung aber verdünset. Die arsenigte Säure wird dabey auf Kosten der Salpetersäure höher oxydirt, und, während das Azot in Gasform entweicht, mit dem Kaliumoxyd verbunden. — Das saure arseniksaure Kaliumoxyd krySTALLISIRT gewöhnlich in 4seitigen rechtwinkligen Säulen; die einen kühlenden salpeterartigen Geschmack, und ein spec. Gewicht = 2,638 besitzen, an der Luft unveränderlich sind, und ohne Veränderung auch eine bedeutend hohe Temperatur vertragen, in

der Rothglühhize mit gelber oder bräunlicher Farbe im eigenen Krystallwasser schmelzen, und nachdem sie 7,5 Procent Krystallwasser verloren haben, zur weißen kaum durchscheinenden Salzmasse stocken, im Alkohol unauflöslich, aber in 4 Th. kalten Wassers, und in weit weniger warmen Wasser leicht auflöslich, und daher krystallisirbar, und nach Berzelius zusammengesetzt sind aus:

2 Äquiv. Arsenikssäure	= 2881,54
1 Äquiv. Kaliumoxyd	= 1179,83
1 Äquiv. desselben also	= 4061,37.

In 100 Gewichtstheilen enthalten sie nach

	Berzelius	Thomson
Arsenikssäure	70,95	» 65,426
Kaliumoxyd	29,05	» 27,074
Wasser	—	» 7,500
	100,00	» 100,000.

§. 1501.

3) Arsenikssäure mit Natriumoxyd. Mit dem Natriumoxyd gibt die Arsenikssäure ebenfalls zwey Salze, nämlich ein basisches und ein saures.

Das basische arseniksaure Natriumoxyd (basisches oder neutrales arseniksaures Natron) erhält man, wenn Arsenikssäure so lange mit carbonsaurem Natriumoxyd gesättigt wird, bis die Auflösung das Lackmuspapier nicht mehr röthet, und wenn man die Auflösung hierauf verdünnet. Es ist unkrystallisirbar, färbt den Saft der Bärentraube gelb, und zeigt auch in andern Fällen alkalische Eigenschaften.

Das saure arseniksaure Natriumoxyd (saures arseniksaures Natron) entstehet, wenn man der Auflösung des vorigen Salzes noch so lange Arsenikssäure zusetzet, als ein Aufbrausen Statt findet. Es röthet in diesem Zustande das Lackmuspapier, krystallisirt durch Abdampfung in rhom-

hoidalen Prismen von 1,759 spec. Gew., die in der Luft nur langsam auf der Oberfläche verwittern, einen kühlen, dem carbonsauren Natriumoxyd ähnlichen, Geschmack besitzen, im Alkohol gar nicht, dagegen aber in etwas mehr als 9 Th. kaltem, und in weit weniger heißem Wasser auflöslich sind; in der Hitze schnell im eigenen Krystallwasser schmelzen, und, nachdem letzteres verdampft ist, als weißes Pulver erscheinen, bey fortgesetzter Erhitzung in den Feuerfluß übergehen, dabey aber auch eine chemische Veränderung zu erleiden scheinen, weil der Rückstand nicht mehr im Wasser ganz auflöslich ist; die ferner im Wege doppelter Wahlverwandtschaft von vielen andern Salzen zersezt werden.

Die Bestandtheile dieses Salzes werden von Berzelius folgendermaßen angezeigt

1 Aquiv. Arseniksäure	=	1440,77
1 Aquiv. Natriumoxyd	=	781,84
<hr/>		
1 Aquiv. desselben also	=	2222,61.

In 100 Gewichtstheilen

	n. Berzelius	»	n. Thomson
Arseniksäure	64,82 ¹⁾	»	34,00 ²⁾
Natriumoxyd	35,18	»	9,38
Wasser	—	»	56,62
<hr/>			
	100,00	»	100,00.

§. 1502.

4) Arseniksäure mit Baryumoxyd. Es scheint daß diese beyden Substanzen drey verschiedene Salze bilden, nämlich: ein neutrales, ein basisches und ein saures.

Das neutrale arseniksaure Baryumoxyd (arseniksaurer Baryt) wird gebildet, wenn man Baryumoxyd in Arseniksäure auflöset, wobey es kurz vor der

¹⁾ Hier scheint das basische Salz gemeint zu seyn.

²⁾ Diese Analyse gehört ohne Zweifel dem sauren Salze an.

Sättigung als ein weißes Pulver zu Boden fällt; es kann aber auch im Wege doppelter Wahlverwandschaft durch Zersetzung des salpeter- und salzsauren Baryumoxydes mit arseniksaurem Kaliumoxyd dargestellt werden. Im Wasser ist dasselbe unauflöslich, wenn die Säure nicht vorwaltet, in welchem Falle es in das nachfolgende saure Salz übergeht. In heftigem Feuer zeigt es einige Neigung zum Schmelzen, ohne jedoch zersetzt zu werden. Die Schwefelsäure zersetzt es mit Ausscheidung der Arseniksäure. Es bestehet nach Berzelius aus

In 100 Gewichtstheilen.

1 Äquiv. Arseniksäure	=	1440,77	»	42,95
1 Äquiv. Baryumoxyd	=	1913,86	»	57,05
1 Äquiv. desselben also	=	3354,63	»	100,00

• Nach Bischof aus

In 100 Gewichtstheilen.

1 Äquiv. Arseniksäure	=	1420,22	»	42,932
1 Äquiv. Baryumoxyd	=	1914,42	»	57,068
1 Äquiv. desselben also	=	3334,64	»	100,000

Das basische arseniksaure Baryumoxyd erhielt Berzelius wenn er das neutrale Salz mit flüssigem Ammoniak digerirte im Rückstande. Es enthält in 100 Theilen

Arseniksäure	33,5
Baryumoxyd	66,5

100,0.

Das saure arseniksaure Baryumoxyd scheint zu entstehen, wenn man dem neutralen oder basischen Salze so lange Arseniksäure zusetzt, bis es im Wasser auflöslich wird, auch wird es bey der Darstellung des neutralen Salzes am Anfange der Operation gebildet. Dasselbe wird von der Schwefelsäure nicht gefällt.

Die Bestandtheile sind nach Berzelius

In 100 Gewichtstheilen.

2 Äquiv. Arsenikssäure . . .	= 2881,54	» 33,42
3 Äquiv. Baryumoxyd . . .	= 5741,58	» 66,58
<hr/>		
1 Äquiv. desselben also . . .	= 8623,12	» 100,00.

§. 1503.

5) Arsenikssäure mit Strontiumoxyd. Das arseniksaure Strontiumoxyd wird gebildet, wenn man Arsenikssäure in Strontianwasser auflöst, oder wenn man salpetersaures oder salzsaures Strontiumoxyd durch hinzugegossene Arsenikssäure zersetzt, oder auch, nach Moretti, wenn man Arsenikssäure in die Auflösung des schwefelsauren Strontiumoxydes gießt (wohcy also die Arsenikssäure zum Strontiumoxyd mehr Verwandtschaft zeigt als die Schwefelsäure) und fällt als ein weißes Pulver zu Boden. Wird dieses neutrale Salz mit flüssiger Arsenikssäure gekocht, so löset es sich auf, und es scheint also, daß das Strontiumoxyd mit dieser Säure auch ein saures, und vielleicht wie das Baryumoxyd (§. 1502) auch ein basisches Salz geben könne. Die Bestandtheile dieses Salzes gibt Berzelius wie folgt an:

In 100 Gewichtstheilen.

1 Äquiv. Arsenikssäure . . .	1440,77	» 53
1 Äquiv. Strontiumoxyd . . .	1294,60	» 47
<hr/>		
1 Äquiv. desselben also . . .	2735,37	» 100.

§. 1504.

6) Arsenikssäure mit Calciumoxyd. Die Arsenikssäure verbindet sich in zwey Verhältnissen mit dem Calciumoxyd, und bildet ein neutrales und ein saures Salz.

Das neutrale arseniksaure Calciumoxyd (neutraler arseniksaurer Kalk) findet sich natürlich gebildet im Pharmacolith haarförmig krystallisirt vor, und auf künstlichem Wege wird es in Gestalt eines weißen Pulvers erzeugt; a) wenn carbonsaures Calciumoxyd durch

Arsenikssäure zersezt wird; b) wenn man Arsenikssäure in Kalkwasser tröpfelt; c) wenn man salpeter-, salz- oder essigsaures Calciumoxyd durch ein arseniksaures Alkali im Wege doppelter Wahlverwandtschaft zersezt. Es ist im Wasser unauslöslich, verhält sich in der Hitze wie das arseniksaure Baryumoxyd, wird von der Schwefel- und Kleesäure zersezt, und hat folgende Zusammensetzung. Nach Berzelius

1 Aquiv. Arsenikssäure . . .	=	1440,77	»	1440,77
1 Aquiv. Calciumoxyd . . .	=	712,06	»	712,06
6 Aquiv. Wasser . . .	=	—	»	674,61
<hr/>				
1 Aquiv. desselben also . . .	=	2152,83	»	2827,44.

Nach Bischof

1 Aquiv. Arsenikssäure . . .	=	1440,22	»	1440,22
2 Aquiv. Calciumoxyd . . .	=	710,20	»	710,20
6 Aquiv. Wasser . . .	=	—	»	679,62
<hr/>				
1 Aquiv. desselben also . . .	=	2150,42	»	2830,04.

Oder: in 100 Gewichtstheilen

	n. Berzelius		n. Bischof	
Arsenikssäure . . .	66,93	» 50,90	» 66,974	» 50,890
Calciumoxyd . . .	33,07	» 25,18	» 33,026	» 25,095
Wasser . . .	—	» 23,92	» —	» 24,015
<hr/>				
	100,00	» 100,00	» 100,000	» 100,000
	n. John im Pharmacolith		n. Klaproth	
Arsenikssäure . . .	48,68	»	50,54	
Calciumoxyd . . .	27,48	»	25,00	
Wasser . . .	23,84	»	24,46	
<hr/>				
	100,00	»	100,00.	

Das saure arseniksaure Calciumoxyd (saurer arseniksaurer Kalk) entsteht, wenn das vorige Salz mit einem Ueberschuß von Säure versezt wird. Es ist dann unlöslich im Wasser, und wird beyhm Verdünsten in kleinen Krystallen abgesezt.

Das arseniksaure Calciumoxyd ist auch der Bildung

von Doppelsalzen fähig, wenigstens findet ſich zu Siebo unweit Fahlun ein das Zinnoxid begleitendes Fossil vor, welches Arsenikſäure, Flußſäure und Calciumoxyd enthält.

§. 1505.

7) Arsenikſäure mit Magniumoxyd. Die Verbindung aus Arsenikſäure und Magniumoxyd, oder das arsenikſaure Magniumoxyd (arsenikſaure Bittererde) kann ſowohl durch unmittelbare Auflöſung des Magniumoxydes in Arsenikſäure, als im Wege doppelter Wahlverwandtschaft erzeugt werden, indem man ſalpeter-, ſalz- oder effigſaures Magniumoxyd durch arsenikſaure Alkalien zerſetzt. Dieſes Salz iſt aber noch wenig unterſucht, und man weiß bloß, daß dasſelbe, je nach Umſtänden, entweder als ein weißes unauflösliches Pulver, oder mit Ueberſchuß der Säure als eine gallertartige unkrystallisirbare Maſſe, und zuweilen wieder in excentriſchen Strahlen krystalliſirt (Bergmann) erſcheint; woraus ſich ſchließen läßt, daß es ein baſiſches und ein ſaures, und vielleicht auch ein neutrales Salz dieſer Art gebe. Die Beſtandtheile des neutralen (vielleicht baſiſchen) Salzes werden von Berzelius angegeben auf:

In 100 Gewichtstheilen,

1 Aequiv. Arsenikſäure. . = 1440,77 » 73,60

1 Aequiv. Magniumoxyd . = 516,72 » 26,40

1 Aequiv. deſſelben alſo . = 1957,49 » 100,00.

§. 1506.

8) Arsenikſäure mit Alumiumoxyd. Man kenne zwei Salze (arsenikſaure Thonerde) aus dieſen beyden Subſtanzen, ein neutrales (oder baſiſches) und ein ſaures. Das erſte wird durch Behandlung des friſch gefällten Alumiumoxydes mit Arsenikſäure erhalten, oder auch im Wege

doppelter Wahlverwandtschaft bey der Zersetzung des schwefel-, salpeter-, salz- oder essigsauren Alumiumoxydes durch arseniksaure Alkalien, und erscheint als ein weißes, im Wasser unauf lösliches, in Säuren aber auflösliches Pulver. Das letztere entstehet durch Auflösung des neutralen Salzes in Arsenikssäure, und ist im Wasser auflöslich und unkrystallisirbar.

Die Bestandtheile des neutralen Salzes sind nach Berzelius

		In 100 Gewichtstheilen.	
3	Aquiv. Arsenikssäure	= 4322,31	» 77,09
2	Aquiv. Alumiumoxyd	= 1284,64	» 22,91
<hr/>		<hr/>	
1	Aquiv. desselben also	= 5606,95	» 100,00.

§. 1507.

9) Arsenikssäure mit Yttriumoxyd. Arseniksaures Yttriumoxyd fällt als weißes und unauf lösliches Pulver nieder, wenn man Yttriumoxyd in Arsenikssäure bis zur Sättigung auflöset, und wird auch im Wege doppelter Wahlverwandtschaft wie mehrere der vorhergehenden Salze erzeugt. Die Bestandtheile sind nach Berzelius

		In 100 Gewichtstheilen.	
1	Aquiv. Arsenikssäure	= 1440,77	» 58,91
1	Aquiv. Yttriumoxyd	= 1005,14	» 41,09
<hr/>		<hr/>	
1	Aquiv. desselben also	= 2445,91	» 100,00.

§. 1508.

10) Arsenikssäure mit Siliciumoxyd. Die Arsenikssäure schmilzt zwar in der Glühhitze mit dem Siliciumoxyd zum Glase zusammen, und beurfundet (was auch der Umstand, daß die Schmelztiegel von dieser Säure stark angegriffen werden, zeigt) folglich die Möglichkeit einer Verbindung aus beyden Substanzen; doch hat man diese auf nassem Wege noch nicht darstellen können.

S. 1509.

11) Arseniksäure mit Ammoniak. Die Arseniksäure verbindet sich in zwey Verhältnissen mit dem Ammoniak, und gibt ein basisches (oder neutrales) und ein saures Salz.

Das basische arseniksaure Ammoniak entsteht a) durch unmittelbare Sättigung beyder Bestandtheile, oder b) wenn man salpetersaures Ammoniak mit arsenigter Säure gelinde erhitzt, wobey die Salpetersäure des ersteren zersetzt, und nachdem die arsenigte Säure auf Kosten derselben, unter Entwicklung von Azot oder Azotorydgas, höher oxydirt worden ist, diese Säure mit dem Ammoniak verbunden bleibt. — Es krystallisirt in vierseitigen Prismen mit rhomboidalen Seitenflächen, färbt den Weilsensaft grün, verliert in der Hitze zuerst einen Theil des Ammoniaks, und wird späterhin in Azotgas, Wasser und Arsenik, welches sich sublimirt, zerlegt, und durch die Einwirkung des Kalium-, Natrium-, Baryum-, Strontium- und Calciumoxydes mit Ausscheidung des Ammoniaks zersetzt. Das Magniumoxyd bringet nur eine partielle Zerlegung hervor, indem ein Theil des Ammoniaks ausgeschieden, und aus dem Rest mit dem Magniumoxyde ein Doppelsalz, das arseniksaure Magniumoxyd-Ammoniak, gebildet wird. Das basische arseniksaure Ammoniak bestehet nach Berzelius aus

1 Äquiv. Arseniksäure . . .	1440,77	»	1440,77
2 Äquiv. Ammoniak . . .	429,14	»	429,14
2 Äquiv. Wasser . . .	—	»	224,87

1. Äquiv. desselben also 1869,91 » 2094,78.

In 100 Gewichtstheilen

Arseniksäure . . .	77,06	»	68,79
Ammoniak . . .	22,94	»	20,48
Wasser . . .	—	»	10,73

100,00 » 100,00.

Das saure arseniksaure Ammoniak erhält man,

wenn das vorige Salz mit noch mehr Arsenikssäure versetzt wird. Es krystallisirt nadelförmig und zerfließt an der Luft.

§. 1510.

12) Fernere Verbindungen der Arsenikssäure. Die übrigen Verbindungen der Arsenikssäure mit Metalloxyden (B. I. S. 398) kommen in der Folge bey diesen Oxyden vor.

§. 1511.

bb) Zersetzung der Arsenikssäure. Sie wird zersetzt a) durch Erhitzung bis über ihren Schmelzpunkt, wobey Oxygen gas entbunden und arsenigte Säure verflüchtigt wird; b) durch Hydrogen gas, wie die arsenigte Säure (S. 1494); c) durch Phosphor, Schwefel, Kohle, Kalium und Sodium, wie die arsenigte Säure (S. 1494); d) und in höherer Temperatur auch durch andere Metalle, als: Antimon, Zinn, Bley, Mangan, Zink, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer und Wismuth, wobey sie, nach Umständen, entweder auf arsenigte Säure, oder zum metallischen Zustande desoxydirt, und im letzten Falle, wenn das zersetzende Metall in hinreichender Menge vorhanden ist, mit einem Theile desselben verbunden wird.

§. 1512.

cc) Darstellung der Arsenikssäure. Sie wird gebildet: a) wenn man oxydirt-salzsäures Gas durch die Auflösung der arsenigten Säure strömen läßt; wobey die oxydirte Salzsäure auf gemeine Salzsäure zurückgeführt, die arsenigte Säure aber höher oxydirt wird; b) wenn man Arsenik oder arsenigte Säure mit Salpeter verpuffen läßt, wobey die höhere Oxydation auf Kosten der zersetzten Salpetersäure Statt findet, und die neugebildete Säure, während Azotgas oder Azotoxyd entweicht, mit dem Alkali verbunden wird; c) wenn man eine Mischung aus

Arsenikhydrogen gas und Oxygen gas entzündet, wobey unter Explosion Wasser und Arseniksäure entsteht. — In Quantität stellt man sie am besten, nach Buchholz, dar, wenn man eine Mischung aus 2 Th. Salzsäure (v. 1,200 spec. Gew.), 8 Th. arsenigter Säure, und 24 Th. Salpetersäure (v. 1,250 spec. Gew.) so lange kochet, als noch Azotoxyd entweicht, und dann die bis zur Trockenheit abgedampfte Masse, damit die Salzsäure und das Wasser ausgetrieben werden, in einem Schmelztiegel einige Minuten lang schwach glühet (dabey aber die Hitze ja nicht übertreibt oder zu lange anhalten läßt, weil die Säure sonst wieder zersezt wird, und zum Theil in arsenigte Säure übergeht). Daß hierbey ebenfalls oxydirte Salzsäure entsteht, und mithin die Oxydation wie oben (a) eingeleitet wird, ist leicht einzusehen.

§. 1513.

2) Arsenik mit Hydrogen. Man kennet auch nur zwey Verbindungen des Arseniks mit dem Hydrogen näher, die Hydrogenarsenik und Arsenikhydrogen genannt werden.

Das Hydrogenarsenik (Wasserstoffarsenik, Arsenikwasserstoff) wird erzeugt: a) wenn man die beyden Pole einer galvanischen Batterie in Wasser tauchet und den negativen Pol mit einem Stück Arsenik verbindet, wobey das Wasser zersezt und das Oxygen an dem positiven Pole frey wird, während sich das Hydrogen mit dem Arsenik verbunden in der Gestalt von röthlichbraunen Flocken ablagert; b) wenn man ein Metallgemische von Arsenik und Kalium oder Sodium in Wasser bringet, wobey das Wasser dergestalt zersezt wird, daß dessen Oxygen das Kalium oder Sodium oxydirt, während das Hydrogen mit dem Arsenik verbunden theils als Arsenikhydrogen gas entweicht, und sich theils als Hydrogenarsenik in

kastanienbraunen Flocken ausscheidet; c) wenn Arsenikhydrogengas längere Zeit hindurch in Flaschen aufbewahrt wird, wobey es sich an den Wänden der Flaschen als ein kastanienbrauner Niederschlag absetzt. — Es erscheint als ein nicht glänzender, röthlichbrauner fester Körper, und hat weder Geruch noch Geschmack. Mit Ausschluß der Atmosphäre erhitzt, zeigt es sich ziemlich feuerbeständig; doch wird bey starker Erhöhung der Temperatur Arsenikhydrogengas entbunden und metallisches Arsenik ausgeschieden. In gemeiner Temperatur bleibt es bey der Berührung mit der Atmosphäre unverändert, verbrennt aber in stärkerer Hitze zu Wasser und arsenigter Säure.

S. 1514.

Das Arsenikhydrogen (Arsenikhydrogengas, Arsenikwasserstoffgas, arsenikhältiges Wasserstoffgas) wurde zuerst von Scheele, dann von Proust bemerkt, und späterhin von Trommsdorff, Stromeyer, Gay-Lussac und Thénard, und in der neuesten Zeit von Gehlen untersucht. — Dieses Gas wird bey mehreren Gelegenheiten zufällig erzeugt. Z. B. a) wenn man Arsenik mit Salzsäure kocht, wobey das in der Salzsäure enthaltene Wasser zersetzt, und, indem sich seine beyden Bestandtheile jedes für sich mit dem Arsenik verbinden, Arsenikhydrogengas entbunden wird, und arsenigte Säure in der Auflösung bleibt; b) wenn man (nach Scheele) flüssige Arseniksäure mit Zink (oder Eisen oder Zinn) digerirt, wobey ein Theil Zink auf Kosten des Wassers oxydirt und mit Arseniksäure vereinigt, während zugleich auch ein Theil der Arseniksäure desoxydirt, und das Arsenik mit Hydrogen des Wassers verbunden wird; c) wenn man, nach Trommsdorff, ein Gemenge von 4 Th. granulirtem Zink (oder Eisen, oder Zinn) und 1 Th. Arsenik mit verdünnter Schwefelsäure übergießet, wobey das Wasser

zersezt, und während das Drygen das Zink oxydirt, und das Zinkoryd mit der Schwefelsäure zusammen tritt, das Hydrogen mit dem Arsenik verbunden wird, und im pneumatischen Quecksilberapparat gesammelt werden kann; d) wenn man 3 Th. (nach Stromeyer 15 Th.) gekörntes Zinn mit 1 Th. Arsenik im bedeckten Tiegel zusammen schmilzt, dann dieses Metallgemische mit 4—5 Th. Salzsäure gelinde erwärmt, wobey ebenfalls das Wasser zersezt, und salzsaures Zinnoryd und Arsenikhydrogengas gebildet wird.

Das Arsenikhydrogengas erscheint bey der gemeinen Temperatur als ein farbenloses Gas, welches schwerer als Hydrogengas und leichter als Stickgas ist, und dessen spec. Gewicht auf (d. W. = 1) 0,00063 angegeben wird, aber (je nachdem es mehr oder weniger Arsenik oder auch freyes Hydrogengas enthält) auch sehr variiren kann. Bey einer Kälte von — 35 bis 40° C. wird es zur farbenlosen tropfbaaren Flüssigkeit verdichtet, die aber bey höherer Temperatur wieder den gasförmigen Zustand annimmt. Es hat einen knoblauchartigen, sehr widerlichen und ekelerregenden Geruch, und ist zu Einathmen nicht nur nicht tauglich, sondern sogar höchst schädlich, indem es selbst in sehr geringer Menge der eingeathmeten Luft beygemischt schon Schwindel und Beklemmungen erregen, und in größerer Quantität, da die Arsenikvergiftung unmittelbar in der Lunge bewirkt wird, unvermeidlich den Tod verursachen kann. Die Verbrennung anderer Körper kann dieses Gas nicht unterhalten, doch ist es selbst entzündlich und verbrennet mit bläulicher Flamme. Vom Wasser wird es kaum aufgenommen, dagegen aber vom Terpentinöhl in großer Menge absorbirt.

Zersezt wird das Arsenikhydrogengas: a) zum Theil schon durch die Aufbewahrung (S. 1513, c), indem es Hydrogenarsenik absezt, und ein noch nicht hinlänglich untersuchtes Gas hinterläßt; b) wenn es in Berührung mit

der Atmosphäre entzündet wird, wobey es mit bläulicher Flamme verbrennet und Wasserdämpfe erzeugt, während, je nach Verschiedenheit der Umstände, Arseniksuboxyd oder arsenigte Säure, in seltneren Fällen auch Arsenikmetall oder Arseniksäure, oft aber auch Hydrogenarsenik erzeugt wird; c) wenn man es mit Oxygengas vermischt entzündet, wobey dasselbe mit weißer Flamme verpuffet, und Wasser und arsenigte Säure oder Arseniksäure gibt; d) wenn es in Berührung mit schmelzendem Schwefel erhitzt wird, wobey Schwefelhydrogengas und Schwefelarsenik entsteht, e) wenn es mit Kalium, Natrium oder Zinn (und ohne Zweifel auch mit mehreren Metallen) erhitzt wird, wobey diese das Arsenik absorbiren, und das Hydrogengas mit bedeutender Volumsvermehrung (von 100 Maßen auf 135 bis 155 Maße) frey wird; f) durch Zusammenschütteln mit Salpetersäure, wobey, wenn diese concentrirt ist, eine von Feuer begleitete Explosion erfolgt, und wenn sie verdünnt war, das Arsenik mehr oder weniger oxydirt und keines Hydrogengas abgeschieden wird; g) durch Vermischung mit oxydirt-salzsäurem Gas, wobey jede eintretende Gasblase eine heftige Entzündung bewirkt, und Salzsäurehydrat gebildet und Hydrogenarsenik, zuweilen auch metallisches Arsenik abgeschieden wird.

Diese Gasart ist nach Bischof zusammengesetzt aus

1 Äquiv. Arsenik	=	940,21
2 Äquiv. Hydrogen	=	26,54
2 Äquiv. desselben also	=	966,76.

In 100 Gewichtstheilen.

	n. Trommsdorff	n. Bischof	n. Stromeyer
Hydrogen	14,5 » 22,28 »	2,745 »	2
Arsenik	85,5 » 77,72 »	97,255 »	98
	100,0 » 100,00 »	100,000 »	100.

Doch kann man über die in diesen Angaben vorfindigen Differenzen nicht scharf absprechen, da sich aus manchen

Umständen auf die Möglichkeit schließen läßt, daß es mehrere Modificationen des Arsenikhydrogens geben könne. Zu diesem Schlusse berechtigt uns unter andern die freywillige Zersetzung des gewöhnlichen Arsenikhydrogens (§. 1513, c), und noch mehr ein Versuch des sel. Gehler, welcher das Arsenikhydrogengas (auf gleichem Wege wie das Phosphorhydrogen) zu erzeugen suchte, indem er 1 Th. Arsenik und 3 Th. Aëskalilauge bis zur Trockenheit destillirte, und das häufig entstehende Arsenikhydrogengas pneumatisch aufging. Dieses letztere war bey der Untersuchung vollkommen geruchlos ¹⁾, und verbrannte, nachdem es entzündet worden war, mit einer leichten kaum wahrnehmbaren Flamme, und ohne allen Geruch.

§. 1515.

3) Arsenik mit Phosphor. Die Verbindung aus Phosphor und Arsenik, oder das Phosphorarsenik wird gebildet, wenn man gleiche Theile von beyden mit einander vermischt, und in einer kleinen Retorte erhitzt, oder: wenn man granulirten Phosphor und gepulverten Arsenik mit Wasser übergießet und eine Zeitlang mäßig erwärmt. Das Product ist schwarz und glänzend und muß unter Wasser aufbewahrt werden, weil es sonst durch die Einwirkung der Atmosphäre oxydirt wird.

§. 1516.

4) Arsenik mit Schwefel. Das Arsenik verbindet sich in mehreren Verhältnissen mit dem Schwefel, und man hat drey

¹⁾ Dennoch wirkte es tödlich auf die thierische Oeconomie, wie uns ein höchst trauriges Beyspiel lehrt: denn diese Gasart war es, von welcher Gehler etwas eingeathmet hatte, als derselbe, in der Lunge vergiftet, sein gemeinnütziges Leben zum Opfer bringen mußte (§. 1471).

solche Verbindungen, die man rothes, gelbes und braunes Phosphorarsenik nennet.

Das rothe Schwefelarsenik (schwefelhaltiges Arsenik, Schwefelarsenik mit dem Min. des Schwefels) kommt unter den Benennungen Realgar, rothes Rauschgelb, Arsenikrubin, Rubin Schwefel, Sandarach, rothes Operment, rother Schwefel natürlich vor, und wird auch künstlich bereitet. Man erzeugt dasselbe: a) wenn man eine Mischung aus Schwefel und Arsenik so stark erhitzt, daß sie zur rothen glasigen Masse schmilzt; b) wenn man arsenigte Säure oder Arseniksäure mit Schwefel vermischt und zusammen schmilzt, wobey das Oxygen mit einem Theil des Schwefels verbunden, als schwefelige Säure davon gehet, während Schwefelarsenik im Rückstande bleibt. — Dasselbe erscheint als eine feste, zuweilen durchscheinende, sehr zerreibliche Masse (das natürliche oft auch in mannigfaltig abgeänderter Krystallform, welche sich aber immer der prismatischen mit pyramidalen Zuspißungen nähert) von rother, ins Orangengelbe ziehender Farbe, muscheligen Bruch und 3,334 spec. Gewicht. Es gibt, wenn es zerrieben wird, ein schönes pomeranzengelbes Pulver, welches durch Erhitzung rothbraun, aber während dem Erkalten wieder gelb wird. In der Hitze schmilzt es leichter als das gelbe Schwefelarsenik, und wird zuletzt unverändert sublimirt; vor dem Löthrohre verflüchtigt es sich, indem ein Theil davon verbrennet, mit knoblauchartig schwefeligem Geruch. —

Es wird zerlegt: aa) durch Erhitzung in der Atmosphäre, wobey es mit blauem Licht zu schwefeliger und arseniger Säure verbrennet; bb) durch Erhitzung mit Salpetersäure, wobey, auf Kosten der letztern, Azotorydgas entbunden, und zuerst das Arsenik zu Arseniksäure und späterhin auch der Schwefel zu schwefeliger Säure oxydirt wird; cc) durch Erhitzung mit concentrirter Schwefel-

Säure, woben diese desoxydirt und als Resultat: bloß schwefeligte und arsenigte Säure gefunden wird; dd) durch Kochen mit Kalium- oder Natriumoxydlaug, woben durch Wasserzersetzung arsenigte Säure und Schwefelhydrogen entsteht, und aus diesen beyden mit der alkalischen Basis der Lauge ein arsenigtsaures und ein Schwefelhydrogensalz gebildet wird; ee) wenn es mit Salpeter gemischt und das Gemenge entzündet wird, woben es mit blendendweißem Licht verpuffet, indem seine beyden Bestandtheile oxydirt und zum Theil mit dem Kaliumoxyd des Salpeters verbunden werden. Das rothe Schwefelarsenik ist zusammengesetzt aus

	n. Berzel.	n. Bischof
1 Aquiv. Arsenik . . . =	946,22	» 940,77
2 Aquiv. Schwefel . . . =	402,32	» 402,32
1 Aquiv. desselben also =	1342,54	» 1343,09.

In 100 Gewichtstheilen.

	n. Thénard	Klaproth	Bischof	Berzelius
Arsenik	75	» 69	» 70,033	» 70,04
Schwefel	25	» 31	» 29,967	» 29,96
	100	» 100	» 100,000	» 100,00.

Man wendet dasselbe im fein gemahlten Zustande als Mahlerfarbe an, auch bedient man sich dessen in der Feuerwerkskunst, indem man es mit Salpeter verpuffen läßt, zur Erzeugung des weißen Feuers.

§. 1517.

Das gelbe Schwefelarsenik (gelbes schwefelhaltiges Arsenik, Schwefelarsenik im Medium) wird künstlich erzeugt, und kommt auch unter den Benennungen, gelber Realgar, Rauschgelb, Operment, Auripigment natürlich vor. Das künstliche entstehet, wenn Arsenikoxysalze mit Schwefelhydrogensalzen zusammen kommen, oder überhaupt wenn arsenigte Säure mit einer

starken Säure und Schwefelhydrogen zusammentrifft, wie z. B. wenn man einen Strom von Schwefelhydrogen in salzsaures Arsenikoryd (S. 1478) strömen läßt, oder in die alkalische Auflösung des rothen Schwefelarseniks (S. 1516, ee) eine stärkere Säure gießt, woben das gelbe Schwefelarsenik niedergeschlagen wird. — Sowohl das künstliche als das natürliche gelbe Schwefelarsenik besitzt eine vom zitronengelben ins orange ziehende Farbe. Das natürliche hat meist ein blätteriges Gefüge, und sehr selten wird es in unordentlichen Octaëdern krystallisirt vorgefunden. Es hat oft sehr viel Glanz und ein spec. Gewicht = 3,048 bis 3,521. In der Hitze schmilzt es schwerer als das rothe Schwefelarsenik, verliert dann einen Theil des Schwefels und gehet in das rothe Schwefelarsenik über. Es verhält sich im Übrigen wie jenes und wird auch so zersezt (S. 1516). Das Verhältniß seiner Bestandtheile ist

	n. Berzelius	n. Bischof
1 Aquiv. Arsenik . . .	= 940,22	» 940,77
3 Aquiv. Schwefel . . .	= 603,48	» 603,48
1 Aquiv. desselben also . . .	= 1543,70	» 1544,25.

In 100 Gewichtstheilen

	n. Kir- van	Klap- roth	Langier	Then. u. Bauqu.	Bischof	Berzel.
Arsenik	20	» 62	» 58,5	» 57	» 60,907	» 60,92
Schwefel	80	» 38	» 41,5	» 43	» 39,093	» 39,08
	100	» 100	» 100,0	» 100	» 100,000	» 100,00.

Man wendet dasselbe zur Mahlerfarbe in Öhl und Wasser an, die im Handel als Königs-gelb bekannt ist; auch wird es in der Färbererey und Kattundruckerey als desoxydirendes Mittel für den Indig der Indigküpe (s. unt. Indig) zugesetzt; und endlich wird es auch jener Masse hengemischt, die unter dem Nahmen Rusma bekannt ist, und im Orient zur Enthaarung des Körpers dienet. Dieses

Mittel wird bereitet, indem man 9 Th. frisch gebrannten Kalk mit 1 Th. Sperment im gepulverten Zustande vermengt, dann mit der nöthigen Menge Wassers zum Teige anknetet, und an einem mäßig warmen Orte bis zur vollkommenen Vereinigung stehen läßt. Will man sich dieses Mittels zur Enthaarung bedienen, so wird es in die Haare eingerieben, und diese werden, wenn sie nach einiger Zeit an den Wurzeln mürbe geworden sind, mit einem hölzernen Messer (wie dieß beyrn Rasiren mit einem Stahlernen geschieht) abgeschabt. Auf dieselbe Art hat man dasselbe auch in der Gärbererey zur Enthaarung der vorher eingeweichten Häute angewendet.

§. 1518.

Das braune Schwefelarsenik (Schwefelarsenik im Max. des Schwefels) erhielt Berzelius, als er in einer Retorte 4 Th. Schwefel mit 1 Th. arsenigter Säure so lange zusammen schmolz, bis die Entbindung der schwefelichten Säure nachgelassen hatte. Es fand sich etwas sublimirter Schwefel und als Rückstand diese Verbindung, welche eine braungelbe Farbe hatte, und durch Zerreibung ein sehr schön gelbes und zur Mahlerfarbe geeignetes Pulver gab. Diese Verbindung wird sich übrigens ohne Zweifel wie die vorigen beyden verhalten und auch eben so zersezt werden. Sie enthält nach Berzelius in 100 Gewichtstheilen

Arsenik	26,47
Schwefel	73,53

100,00.

§. 1519.

Alle im Vorigen angeführte Arten des sogenannten Schwefelarseniks sind hier, den dermaligen Ansichten der meisten Chemiker gemäß, als Verbindungen des Schwe-

fels mit metallischem Arsenik angezeigt worden. In der früheren Zeit wurden sie jedoch als höhere Zusammensetzungen angesehen, und namentlich *Vauquelin* war der Meinung, daß sie ihre Farbe nur allein der Vermischung des Oxygens verdankten, und das Arsenik in mehr oder weniger oxydirtem Zustande enthielten. Diese Meinung gewinnt auch wirklich eine große Wahrscheinlichkeit, wenn wir erwägen, daß diese Präparate künstlich immer unter solchen Umständen entstehen, die der Vermuthung, daß Oxygen in die Mischung eingehe, Raum geben. Berücksichtigen wir sodann zugleich auch den Umstand, daß man bey den Untersuchungen der verschiedenen Arten des Schwefelarseniks, auch ungleiche Quantitäten des Schwefels vorgefunden hat, so müssen wir nothwendig auf die Meinung geführt werden, daß nicht sowohl die verschiedenen Oxydationsstufen des Arseniks die Ursachen verschiedener Farben seyn dürften, sondern daß diese vielmehr in der verschiedenen Menge des in der Mischung enthaltenen oxydirten Arseniks zu suchen seyen. Nehmen wir einmahl an, daß der Arsenik hierbey oxydirt sey, dann müssen wir eben darum, in Erwägung jener Geseze, nach welchen sich nur gleichhoch zusammengesetzte Körper mit einander energisch-chemisch verbinden können (B. I. S. 80), glauben, daß auch der in der Mischung enthaltene Schwefel oxydirt sey; und es wird uns endlich, obgleich hierin nur von nähern Untersuchungen die Bestätigung zu erwarten ist, höchst wahrscheinlich werden, daß die drey Modificationen des Schwefelarseniks sämmtlich, den Schwefellebern (B. II. S. 797) ganz analoge, Verbindungen aus Schwefelorydul und Arsenikoryd (oder Oxydul), und nur durch die quantitativen Verhältnisse ihrer Bestandtheile verschieden seyen.

§. 1520.

5) Arsenik mit Selen. Die Verbindung aus beyden, das Selenarsenik entsteht, nach Berzelius, wenn man Selen und Arsenik in einem Glaskolben zusammen schmilzt; wobey sich der Überschuss der einen oder andern Zuthat sublimirt, und die gesuchte Verbindung als eine leicht schmelzbare Masse im Rückstande bleibt, welche beim Rothglühen ins Rothen geräth, und (wahrscheinlich als Selenarsenik im Max.) sublimirt wird, oder, wenn die Temperatur bis zur Weißglühhitze steigt, in Tropfen überdestillirt, die nach dem Erkalten in eine schwarze, ins Braune ziehende, auf der Oberfläche schwarz glänzende, im Bruche glasig glänzende Masse übergehen. Daß man übrigens auch bey dieser Verbindung auf die Beymischung des Oxygens schließen, und sie daher dem Schwefelarsenik und den Schwefellebern überhaupt zur Seite setzen kann (§. 1519), ist leicht einzusehen.

§. 1521.

6) Arsenik mit Kalium. Die Mischung aus beyden, das Arsenikkalium wird, nach Gay-Lussac und Thénard, gebildet: a) wenn man 3 Th. Arsenik mit 1 Th. Kalium dem Volumen nach vermischt, der Einwirkung der Wärme aussetzt, wobey die Verbindung unter starker Feuererscheinung (welche wohl nur darin ihren Grund haben kann, daß ein Theil der Zuthaten oxydirt ist) Statt findet; b) wenn man Kalium im Arsenikhydrogen erhitzt, wobey das Kalium mit dem Arsenik verbunden, und zweymahl so viel Hydrogengas frey gemacht wird, als das Kalium aus dem Wasser entbunden haben würde. Die neue Verbindung erscheint als eine kastanienbraune metallisch nicht glänzende Masse. In Wasser geworfen wird sie zerfetzt, und entbindet halb so viel Arsenikhydrogengas, als das in der Mischung enthaltene Kalium aus dem Wasser Hy-

drogengas geschieden haben würde, und es wird zugleich Hydrogenarsenik (S. 1513) in fester Form abgelagert.

§. 1522.

7) Arsenik mit Natrium. Das Arseniknatrium entsteht nach Gay-Lussac und Berard, wenn man 3 Th. Arsenik mit 1 Th. Natrium erhitzt, unter schwacher Lichtentwicklung (die ohne Zweifel in der partiellen Oxydation der Zuthaten ihren Grund hat), und erscheint als eine weißgraue, feinkörnige, spröde Masse, die an der Luft schnell oxydirt wird, und mit Wasser in Berührung gebracht dieser Gestalt zerfällt, daß Arsenikhydrogengas und Hydrogenarsenik gebildet wird. Nimmt man hingegen 2 Th. Natrium gegen 1 Th. Arsenik, oder erhitzt man Natrium im Arsenikhydrogengas, so entsteht eine kastanienbraune, erdeähnliche, nicht metallisch glänzende Substanz, die wie die vorerwähnte graue Masse zerfällt wird.

§. 1523.

8) Fernere Verbindungen des Arseniks. Die übrigen Verbindungen des Arseniks mit Metallen (B. I. S. 236) kommen in der Folge bey diesen Metallen insbesondere noch vor. Meistens ertheilt es denselben eine weiße Farbe, und macht sie spröder und leichtflüssiger. Diese Verbindungen vertragen, wenn sie von der Berührung mit der Luft abgeschnitten sind, unverändert die Glühitze; sie werden jedoch allmählich zerfällt, wenn der Luft freyer Zutritt gestattet wird, indem sich das Arsenik und oft auch das andere Metall oxydirt.

§. 1524.

B) Darstellung des Arseniks.

Im Großen erhält man das Arsenikmetall, durch Röstung arsenikhaltiger Erze; wobey es aus diesen Erzen, wenn

nicht so viel atmosphärische Luft Zutritt, als zur gänzlichen Oxydation erforderlich wäre, zugleich mit arsenigter Säure und Schwefelarsenik schichtenweise in den sogenannten Giftfängen (S. 1495) sublimirt wird. Das auf diesem Wege erhaltene Metall ist aber, wenn es auch mechanisch noch so sorgfältig von den eben erwähnten Nebenproducten gesondert wird, dennoch mit einem kleinen Reste derselben verunreiniget; wovon es jedoch, da diese Beymischungen beyde flüchtiger sind als das Metall, durch eine anhaltende gelinde Erhizung in einem der Atmosphäre unzugänglichen Gefäße besreyet werden kann. — Im Kleinen verschaffet sich der Chemiker das Arsenikmetall am leichtesten, wenn er die arsenigte Säure mit Kohlenpulver vermischt, in einer porzellanenen, steingutenen, oder aus Graphit gefertigten Retorte der Sublimation unterwirft; wobey die Kohle durch das Oxygen der arsenigten Säure höher oxydirt als carbonsaures- oder Carbonoxydgas entweicht, das Arsenik aber metallisch sublimirt, und meistens (ohne Zweifel durch Zersetzung des in den Kohlen vorfindigen oder der arsenigten Säure bewohnenden Wassers) auch etwas Arsenikhydrogengas entbunden wird. Bey dieser Operation hat man vorzüglich darauf zu sehen, daß der Zutritt der Luft so viel als möglich vermieden werde, weil sonst ein Theil des verflüchtigten Arseniks wieder oxydirt wird; und man erreicht diese Absicht am besten, wenn man die Mündung der Retorte, mit einem durch Quecksilber abgesperrten Welterischen Sicherheitsrohre verbindet, oder doch mindestens den Retortenhals möglichst abwärts neiget, und so das Ein- und Ausströmen der Atmosphäre verhindert. Auch ist, der möglichen Vergiftung wegen, die höchste Vorsicht nöthig. — Nach Beendigung der Operation findet man im Halse der Retorte eine Lage Arseniksuboxyd (so viel sich nämlich am Anfange der Operation durch Absorption des in der die Gefäße erfüllenden atmosphärischen Luft

enthaltenen Oxygens bilden konnte) (S. 1473), und darauf sitzend, in Form einer krystallinischen Röhre, das Metall, welches am besten in hermetisch verschlossenen Glasröhren, aus welchen vorher die Luft durch Erhitzung ausgetrieben wurde, aufbewahrt wird.

S. 1525.

C) Entdeckung des Arseniks in der Mischung mit andern Körpern.

Die giftigen Eigenschaften des Arseniks, wodurch uns dasselbe, wenn es andern Substanzen beygemischt ist, so höchst gefährlich werden kann, und die Verworfenheit böser Menschen, die es vermögen, das Arsenik zur Vergiftung ihrer Brüder anzuwenden, fordern uns in gleichem Maße dringend auf, mit den Mitteln bekannt zu werden, durch welche die Anwesenheit dieses Metalles entdeckt werden kann; und diese Mittel ergeben sich, wie bey jedem andern Körper, aus der Reaction desselben auf andere Stoffe. Auflösungen, welche Arsenik (in den meisten Fällen arsenigte, seltener Arseniksäure) enthalten, zeichnen sich durch folgende Eigenschaften aus.

Durch Schwefelhydrogen wird die Flüssigkeit gelb gefärbt, und läßt bey Hinzukunft einer stärkeren Säure einen gelben Niederschlag fallen (S. 1492). Man bereitet sich das Reagens zu dieser Absicht am besten auf die Art, daß man gleiche Theile Schwefel und gebrannte Auster schalen mit einander glühet, und von dem entstandenen Schwefelkalk 1 Th. und 1 Th. Weinstein säure mit etwa 10 Th. Wasser in einer starken und wohlverschlossenen Flasche eine Zeit lang schüttelt, und das durch Ruhe abgeklärte Fluidum verwendet; welches dann, weil hier auch eine stärkere Säure zugegen ist, wenn auch nur $\frac{1}{2000}$

Arsenik in der Flüssigkeit enthalten war, sogleich einen gelben Niederschlag erzeugt.

Durch Kupferoxyd-Ammoniak entsteht in arsenikhaltiger Flüssigkeit ein grüner Niederschlag, welcher in der Farbe dem Braunschweigergrün ähnlich ist.

Durch Kalkwasser wird ein weißer Niederschlag hervorgebracht (S. 1488). Die zu untersuchende Auflösung ist aber vor dem Versuche durch hinzugesetzte Alkalien vollkommen neutral zu machen, und dann das heiße Kalkwasser hinein zu tröpfeln; wobey dieses Reagens schon $\frac{1}{1000}$ der arsenigten Säure durch einen weißen, nur schwer zu Boden sinkenden Niederschlag andeutet.

Salpetersaures Silberoxyd bringet in arsenikhaltigen Auflösungen einen orangegelben Niederschlag hervor, welcher sowohl in der Salpetersäure als im Ammoniak auflöslich ist.

Die auf solchen Wegen erhaltenen Niederschläge müssen dann noch weiter geprüft werden, indem man einen Theil derselben auf glühende Kohlen streuet, oder, mit brennbaren Substanzen (Kohle, Oehl 2c.) gemischt, auf einem glühenden Bleche der Hitze aussetzet; wobey sie den eigenthümlichen Knoblauchgeruch verbreiten werden, wenn Arsenik zugegen ist.

Eine andere Probe, vermöge welcher man solche Niederschläge (oder überhaupt jede verdächtige Substanz) mit Kohlenpulver umgeben, zwischen zweyen durch Eisendraht zusammengebundenen Kupferplatten, einer schwachen Rothglühhitze aussetzet, und dann, wenn das Kupfer eine weiße Farbe angenommen hat (s. unter Kupfer mit Arsenik) aus dieser Veränderung auf Arsenik schließet, ist aus dem Grunde zweifelhaft, weil das Kupfer auch durch die Dämpfe des salzsauren Mercuroryduls und Mercurorydes, und des brennenden Phosphors u. s. w., weiße Flecken bekommt (die aber

dennoch zu unterscheiden sind, indem die Färbung durch Phosphor nach wenigen Tagen ins Braune übergeht, und endlich ganz verschwindet, die durch Mercursalze aber von der durch Arsenik bewirkten dadurch verschieden ist, daß sich die Flecken als weiße Krusten ablösen, und dann durch Reibung wieder mit dem auf der Oberfläche des Kupfers sitzenden Anfluge vereinigen lassen).

Sind die der Beymischung des Arseniks verdächtigen Körper fest, so werden sie vorher in Wasser, und wenn sie diesem widerstehen, in Salpetersäure aufgelöst, und dann der vorerwähnten Prüfung unterzogen. — Sind hingegen thierische Theile zu untersuchen, z. B. der Magen muthmaßlich durch Arsenik getödteter Menschen und Thiere, so werden diese zuerst mit vielem durch Kalilauge geschärftem Wasser ausgekocht, dann wird die abgeseihete Flüssigkeit mit Salpetersäure neutralisirt, dann filtrirt und endlich auf die angegebene Art weiter geprüft.

Da jedoch die Arsenikvergiftung zu den schweresten Beschuldigungen gehört, die den Menschen treffen können, und durch die Geseze mit Recht sehr strenge bestraft wird, so ist auch bey der Entscheidung über diesen Gegenstand die höchste Vorsicht anzuwenden, und die Billigkeit erfordert es, daß man hierbey nie auf die Wirkung einzelner Reagentien vertraue, sondern alle anwende, und zu allem Übersuß auch die entscheidendste Probe, nämlich die Reduction des Arseniks zur metallischen Form vornehme. Diese Absicht wird erreicht, wenn man den durch Kalkwasser bewirkten Niederschlag mit etwas Kohlenpulver und dem gleichen Gewichte Boronsäure zusammen reibt und in einer, an einem Ende zugeschmolzenen und beschlagenen, gläsernen Röhre erhitzt; wobey sich das Arsenik metallisch sublimirt, oder wenn es nur in sehr geringer Menge vorhanden ist, als ein leichter Anflug von schwarzem Arsenikorydul absetzt, welcher mit einem Stückchen Papier abgewischt, und auf Kohlen gelegt durch

den Knoblauchgeruch als Arsenik erkannt wird. (Das Nähere über solche Untersuchungen findet man in der am Schlusse dieser Abhandlung angezeigten Literatur.)

§. 1526.

D) Anwendung des Arseniks.

Es dient hauptsächlich dazu, daß man durch seine Beymischung andern Metallen mehr Härte, Glanz, Sprödigkeit, eine weiße Farbe und eine größere Schmelzbarkeit ertheilt (§. 1523). — Außerdem hat man dasselbe, in der ältern wie in der neueren Zeit, auch innerlich und äußerlich als Arzneymittel gegen das Wechselfieber und gegen Ausschlagskrankheiten und veraltete Wunden, und vorzüglich innerlich unter dem Nahmen der salzburgischen Tropfen gebraucht. — Man kann jedoch gegen diese Anwendung desselben nicht ernstlich genug warnen: denn wenn gleich dem Verfasser selbst ein Fall bekannt ist, daß eine Person, bey welcher krebsartige Geschwüre Mund und Nase seit Jahren schon bereits ganz occupirt hatten, und durch den anhaltenden Gebrauch anderer Mittel, und selbst des Mercuri, nicht geheilt werden konnten, durch den innerlichen Gebrauch höchst geringer Portionen der geistigen Auflösung der arsenigten Säure, unter Beobachtung einer ungemein strengen Diät, in Zeit von vier Wochen gänzlich hergestellt wurde, und sich nun schon im achtzehnten Jahre einer vollkommenen Gesundheit erfreuet; so hat er dagegen dennoch aus eigener Erfahrung auch die volle Überzeugung, daß, wie viele Ärzte sehr richtig bemerkt haben, manche Fieber- und Ausschlagskranke durch den Gebrauch des Arseniks, theils in der Auflösung, theils in Pillenform, und theils äußerlich in der Gestalt von Salben, zwar ihrer Krankheiten los wurden, aber einige Zeit nachher an der Auszehrung dahin starben. Diese Erfahrungen müssen uns also

mindestens belehren, daß man das Arsenik oder die Verbindungen desselben nur in verzweifeltsten Fällen, und selbst dann nur mit der höchsten Vorsicht, und unter der Obforge eines erfahrenen Arztes als Arzneey anwenden könne, nicht aber sich Charlatanen anvertrauen dürfe, die zwar durch die plöghliche Hebung eines Übels Wunder zu bewirken scheinen, dagegen aber das Leben in seiner Urquelle zerstören.

§. 1527.

E) Allgemeine Bemerkungen über das Arsenik.

Das Arsenik kommt in der Natur ziemlich häufig vor, und zwar: theils gediegen, theils mit Schwefel verbunden in den verschiedenen Modificationen des Schwefelarseniks, theils mit andern Metallen, theils mit andern Metallen zugleich durch Schwefel vererzt, theils im oxydirten Zustande in der Arsenikblüthe, und theils in arseniksauren metallischen und erdigen Salzen.

Über die Natur dieses Metalls kann man, wie leicht einzusehen, dieselben Absichten aufstellen, deren schon bey den Metalloiden (B. III. §. 1003) Erwähnung geschah. — Eine andere Meinung faßte Dr. Lambé, als derselbe (1814) einmahl ein Gemenge von Kalk und arsenigter Säure destillirte, und carbonsaures Gas, Carbonoxydgas, und eine andere brennbare Gasart, die er nitro carbonic oxide nannte, zum Product erhielt, in der Retorte aber einen Rückstand von freyem Kalk, carbonsaurem Calciumoxyd und arsenigter Säure fand, und als ein andermahl bey der Wiederholung des Versuches (muthmaßlich mit Zusatz von Eisenfeile) zugleich auch metallisches Arsenik sublimirt wurde. — Weil Lambé bey diesem Versuche 1340 Gran arsenigte Säure verwendet hatte, und nachher im Rückstande nur noch 1040 Gran desselben vorfand; so glaubte er hieraus folgern zu können: daß der abgängige Theil zer-

stört worden sey, und die erwähnten Producte geliefert habe, und daß mithin das Arsenikmetall aus Carbon, Azot und Oxygen zusammengesetzt sey. — Diesem hat jedoch Thomson widersprochen, indem er vermuthet, daß Lambe entweder eine mit Carbonsäure oder auch mit carbonsaurem Calciumoxyd verunreinigte arsenigte Säure verwendet habe; oder daß vielleicht im Rückstande ein Theil des Arseniks metallisch reducirt worden sey, in welchem Falle der Gewichtsverlust auf Rechnung des ausgeschiedenen Oxygens zu setzen komme u. s. w. ¹⁾.

¹ Annals of Philosophy by T. Thomson. Nr. I. p. 174. Nr. II. p. 147.

Literatur. Bergmann, Opusc. Vol. II. p. 287. — Act. Litt. et Scienc. Suec. ad ann. 1733. Vol. III. Upsal. 1738. p. 39. — Crell's neues Archiv. B. I. S. 275. — Mém. de l'Acad. Roy. des Scienc. 1746. p. 326 und 1748. p. 49. — Crell's neues Archiv. B. VI. S. 78. u. 160. — Dissertation sur l'Arsenic (Monnet). Berl. 1774. — Bergmann, Dissertatio de Arsenico. Upsal. 1777. Opusc. Vol. II. p. 272. — Scheele, phys. chem. Schriften. B. II. S. 136. (Über Arsenikhydrogen.) — Annals of Philos. by T. Thomson. Nr. XIV. p. 93. Nr. XXI. p. 171. (Über die Oxydationsstufen des Arseniks.) — Annals of Philos. by T. Thomson. Nr. XIV. p. 97. (Über Schwefelarsenik.) — Neues Journ. für Chem. und Phys. B. V. S. 217. B. VI. S. 231. B. VII. S. 387. B. XII. S. 155. (Über die Auflöslichkeit der arsenigten Säure.) — Chaptal, Elém. de Chimie appliquée aux arts. Vol. II. p. 265. In der deutschen Übers. B. I. S. 269. — Taschenbuch der Reisen. Von Zimmermann. Jahrg. XII. 1ste Abth. S. 190. (Über Arsenik als Arzneymittel.) — Brugnatelli, im neuen Journ. für Chem. u. Phys. B. XII. S. 198. — Rose, im Journ. für Chem. u. Phys. B. II. S. 665. — Hahnemann, über Arsenikvergiftung w. Leipz. 1786. — Rose, Taschenb. für gerichtliche Ärzte w. Bremen, 1800. S. 115.

— Fr. Jäger, Dissert. inaug. de effect. arsen. Tüb. 1800. — Journ. für Chem. u. Phys. B. VI. S. 271. — Kopp, Jahrb. d. Staatsärzneykunde. Th. V. Jahrg. 1812. — Neues Journ. für Chem. und Phys. B. VI. S. 60. B. VII. S. 412. B. XII. S. 155. — Klaproth u. Wolff, Wörterb. d. Chemie. Supl. B. I. S. 155. (Über Arsenikvergiftung und ihre Ausmittelung.)

Sieben und zwanzigste Unterabtheilung.

A n t i m o n .

§. 1528.

Das Antimon (Antimonium, Spießganzmetall, Spießglas) ist ein eigenthümliches Metall, welches erst im funfzehnten Jahrhundert, von Basilus Valentinus ¹⁾ näher erkannt und Regulus antimonii (Spießganzkönig) genannt wurde, und unter den Technikern auch heut zu Tage noch unter dem Rahmen Regulus bekannt ist. Späterhin haben sich um die nähere Untersuchung der Verhältnisse dieser Substanz vorzüglich Lemery, Bergmann, Berthollet, Proust und Lhenard verdient gemacht. — Im isolirten Zustande (d. i. als Aräoid) erscheint das Antimon als eine metallische Substanz von weißer ins Bläulichgraue ziehender glänzender Farbe. Dasselbe zeigt in jeder Richtung ein blättriges Gefüge, krySTALLISIRT in Octäedern oder Dodecaedern, wovon der Umstand abzuleiten ist, daß es beym Erhärten in Masse auf der Oberfläche einen Stern bildet. Mit den Fingern gerieben ertheilt es diesen einen eigenthümlichen Geruch und Geschmack, und besitzt ein spec. Gew. (n. Brissou) = 6,702, (n. Bergmann) = 6,860, (n. Böckmann) = 6,733. Es ist so spröde, daß es sich pulverisiren läßt, aber nicht sehr hart; doch ritzt es das Zinn, Bley, Wismuth und Silber. In erhöhter

¹⁾ Basilii Valentini, Currus triumphalis Antimonii. Nürnberg, 1676.

Temperatur schmilzt es erst nach dem Glühen, und zwar (n. Dalton) bey $+ 432^{\circ}$ (n. Guyton Morveau) bey $+ 513^{\circ}$ C. F., und verflüchtigt sich, wenn die Berührung der Atmosphäre abgeschnitten wird, nur in sehr großer Hitze. Wird bey seiner Erhizung die Berührung mit der Luft gestattet, so wird es schon bey viel niedriger Temperatur verflüchtigt, indem es in ein Dryd übergeht; und wenn dabey eine sehr hohe Temperatur angewendet wird, so geschieht es mit Entzündung und Verbreitung eines weißen Dampfes, welcher beym Erfalten sich in krySTALLINISCHER Form verdichtet. In gemeiner Temperatur wird es von dem Wasser und von der Luft kaum verändert, doch geht es augenblicklich in das erwähnte Dryd über, wenn es in Dampfgestalt mit letzterer in Berührung kömmt.

§. 1529.

A) Verbindungen des Antimons.

Im zweyten Grade der chemischen Anziehung tritt das Antimon ohne Zweifel mit vielen andern Metallen bey höherer Temperatur in Auflösung.

An energisch-chemischen Verbindungen desselben fenet man bereits die im Folgenden angezeigten; wobey es sich als chemisches Äquivalent (n. Berzelius ält. Äng.) $= 537,7$ (n. Bischof, übereinstimmend mit Berzel. neueren Angaben) $= 1612,90$ verhält.

§. 1530.

1) Antimon mit Drygen. Nach den bisherigen Erfahrungen hat man mit Berzelius angenommen, daß sich das Antimon in vier Verhältnissen mit dem Drygen verbinde, und diese Verbindungen Antimon-Suboxyd, Antimonoxyd, antimonigte Säure, und Antimonensäure genannt (ein Antimonoxydul, welches zwischen

der ersten und zweyten Drydationsstufe seine Stelle finden würde, ist noch sehr problematisch). Die Zusammensetzung dieser Dryde wird folgendermaßen angezeigt.

	Antimon		Dryden	
Antimonoxyd . . .	{ (n. Berzelius) 1 Aquib. (= 537,7) +	1 Aquib. (= 100) =	637,7	
	{ (n. Bischof) 1 Aquib. (= 1612,9) +	3 Aquib. (= 300) =	1912,9	
Antimonigte Säure	{ (n. Berzelius) 1 Aquib. (= 537,7) +	1½ Aquib. (= 150) =	687,7	
	{ (n. Bischof) 1 Aquib. (= 1612,9) +	4 Aquib. (= 400) =	2012,9	
Antimonisäure . . .	{ (n. Berzelius) 1 Aquib. (= 537,7) +	2 Aquib. (= 200) =	737,7	
	{ (n. Bischof) 1 Aquib. (= 1612,9) +	5 Aquib. (= 500) =	2112,9	

In 100 Gewichtstheilen.

	Im Dryd		In der antimönigsten Säure		In der Antimonisäure	
	n. Berzelius	J. Davy	Bergelius	Prout	Berhard	Prout
Antimon . . .	96,826 »	85 »	80,129 »	77 »	80 »	76,34 »
Dryden . . .	3,174 »	15 »	19,871 »	23 »	20 »	23,66 »
	100,000 »	100,0 »	100,000 »	100 »	100 »	100 »

Doch sind die Meinungen hierüber sehr getheilt, da z. B. Berhard vor kurzem noch sechs Drydationsstufen des Antimons annahm, die aus der Verbindung von 100 Th. Metall mit 2,04; 19,0; 21,9; 23,0; 25,0 oder 47,0 entstehen und in angeführter Ordnung schwarz, kastanienbraun, orangengelb, weiß, und weiß von Farbe seyn sollten; da seiner Prout nur zwey Dryde zugibt, die beyde weiß sind, und dabey, wie

aus den obigen Angaben der Bestandtheile zu ersehen ist, die antimonge- und Antimon säure auf eine Drydationsstufe setzen.

§. 1531.

a) Das Antimonsuboxyd (Antimon-Protoxyd n. Berzel. von Proust nur für ein Gemenge aus seinem ersten Oxyd und Metall gehalten) wird erzeugt: a) wenn man den positiven Leiter der galvanischen Batterie aus einem Antimondrahte verfertigt, und dann beyde Leitungsdrähte der activen Batterie in Wasser bringet, woben durch die Zerlegung des Wassers der Antimondraht sehr bald mit einer dünnen Lage dieses Oxydes überzogen wird; b) wenn man die beyden (platinenen) Leitungsdrähte der galvanischen Batterie in Wasser tauchet, und das positive Ende mit pulverisirtem Antimon in Berührung bringet, woben nach mehreren Tagen ein Theil des Antimons oxydirt werden wird, und das gesuchte Oxyd, welches leichter ist als das Metall, mit Wasser abgeschwemmt und getrocknet werden kann; c) wenn das Metall längere Zeit hindurch mit der feuchten Luft in Berührung bleibt, woben die Oberfläche desselben mit einer dünnen Lage dieses Oxydes in Form eines grauen Häutchens überzogen wird.

Das Antimonsuboxyd hat eine schwarzgraue Farbe, und zeigt mit dem Polirstahl gerieben keinen metallischen Glanz. Es absorbirt unter Mitwirkung der Wärme das Oxygengas wie das Oxygen der Atmosphäre, indem es höher (und wahrscheinlich zur dritten Drydationsstufe) oxydirt wird. Mit verdünnten Säuren übergossen zerfällt es in metallisches Antimon und Antimonoxyd, welches letztere nach Umständen mit den Säuren verbunden wird, während das Metall am Boden liegen bleibt.

S. 1532.

b) Das Antimonoryd (Antimon-Deutoxyd des Berzelius, Antimonorydul, Spießglanzoryd, Proust's Antimonoryd im Min) oder das zweyte Dryd des Antimons erhält man, wenn das basische salzsaure Antimonoryd (S. 1534) mit einer Auflösung des Kaliumorydes oder des Ammoniaks gekocht wird. Dabey verbindet sich unter Ausscheidung der Carbonsäure das angewendete Alkali mit der Salzsäure, und das Antimonoryd bleibt im Rückstande, welcher wohl auszuwaschen und zu trocknen ist. — Auch entstehet dieses Dryd, wenn das Antimon mit concentrirter Schwefelsäure oder mit Salzsäure gekocht, oder aber wenn Schwefelantimon einer schwachen Röstung unterworfen wird; wobey die Drydation im ersten Falle auf Kosten der Schwefelsäure unter Ausscheidung von schwefeligter Säure, im zweyten Falle durch Zersetzung des Wassers, im dritten Falle endlich durch das Drygen der Atmosphäre bewirkt, in den beyden ersten Fällen aber das Dryd auch zugleich mit der Säure verbunden wird.

Das Antimonoryd erscheint als ein weißes, ins Gelbliche oder Graue ziehendes Pulver, welches bey anhaltendem Glühen zu einer gelben Flüssigkeit schmilzt, welche während dem Erkalten zu einer festen, weißen, asbestartig seidenglänzenden krystallinischen Masse stocket, und in höherer Temperatur aus der Atmosphäre Drygen absorbirt, und endlich in krystallinischen Blumen sublimirt wird.

Es wird zersetzt: a) durch Erhizung mit Kohlenpulver, wobey dieses zu Carbonsäure oder Carbonorydgas oxydirt, das Antimon aber zur metallischen Form reducirt wird; b) durch Vermischung mit Kalium, wobey unter heftiger Verbrennung des Kaliums die Reduction des Antimons Statt findet; c) durch Erhizung mit Schwefel, wobey, je nachdem mehr oder weniger Schwefel zugegen ist, entweder das ganze Dryd unter Entbindung von schwe-

feligter Säure desoxydirt und das Antimon mit dem überschüssigen Schwefel zu Schwefelantimon verbunden, oder nur ein Theil desselben in Schwefelantimon umgewandelt, und dann mit dem übrigen Dryd zu dem sogenannten Spießglanzglas (si unter Schwefelantimon) verbunden wird.

Das Antimonoryd übet auf den thierischen Organismus brechenenerregende Wirkungen aus, und verbindet sich mit andern gleichhöch zusammengesetzten Körpern zu salzartigen Mischungen, wie folget.

11. 12. 13. 14. 15. 16. 17. 18. 19. 20. 21. 22. 23. 24. 25. 26. 27. 28. 29. 30. 31. 32. 33. 34. 35. 36. 37. 38. 39. 40. 41. 42. 43. 44. 45. 46. 47. 48. 49. 50. 51. 52. 53. 54. 55. 56. 57. 58. 59. 60. 61. 62. 63. 64. 65. 66. 67. 68. 69. 70. 71. 72. 73. 74. 75. 76. 77. 78. 79. 80. 81. 82. 83. 84. 85. 86. 87. 88. 89. 90. 91. 92. 93. 94. 95. 96. 97. 98. 99. 100.

s. 1533.

aa) Verbindungen des Antimonorydes. Mit den Säuren gibt es eigenthümliche Salze, die Antimonorydsalze (Spießglanzorydsalze), die man durch Einwirkung der Säuren entweder auf das Antimonmetall, oder auf das Schwefelantimon erzeugt, und wobey das Metall durch Zersetzung entweder der Säure oder des Wassers oxydirt, und dann mit der noch vorhandenen Säure verbunden wird. Diese Salze sind zum Theil weiß, zum Theil gelb oder braunroth gefärbt, im Wasser zum Theil auflöslich zum Theil unauflöslich, und wirken brechenenerregend auf den thierischen Organismus. Sie bestehen nur durch schwache Verwandtschaft und sind daher sehr zerlegbar. Diejenigen, welche im Wasser auflöslich sind, werden zersetzt: a) durch starke Verdünnung mit Wasser, wobey sie in basische und saure Salze zerfallen, und die erstern zu Boden fallen, während die letztern aufgelöst bleiben; b) durch Schwefelhydrogen oder Schwefelhydrogensalze, wobey ein dunkelpomeranzengelber Niederschlag entstehet; c) durch Galläpfelaufguß, wobey ein gelblichweißer Niederschlag zu Boden fällt, welcher wahrscheinlich galläpfelsaures Antimonoryd ist; d) durch Carbonazot-Kaliumoryd-Eisenorydul (blausaures Eisenkali), wobey ein gelblichweißer Niederschlag entstehet, und wahrscheinlich Antimonoryd ist;

e) durch Kalium- oder Natriumoryd, wobey das Antimonoryd niedergeschlagen, aber bey einem Übermaß des Alkali auch wieder aufgelöst wird; f) durch Metalle, z. B. Eisen oder Zink, die das Antimon als schwarzes Pulver fällen, und selbst oxydirt in die Mischung eingehen. An einzelnen Verbindungen dieses Drydes kennen wir folgende.

§. 1534.

1) Antimonoryd mit Salzsäure. Das salzsaure Antimonoryd (salzf. Antimonorydul, salzsaures Spießglangoryd, Spießglangbutter, Spießglangöhl) wird erzeugt: a) wenn man Antimonpulver in oxydirt-salzsaures Gas bringet, wobey sich das Antimon schon in der gemeinen Temperatur entzündet, und nachdem es, unter Entbindung von weißem Licht, durch das überschüssige Drygen der oxydirten Salzsäure oxydirt worden ist, mit der desoxydirten Salzsäure zu weißen Dämpfen verbindet, die sich allmählich ablagern; b) wenn man 2 Th. Antimonoryd und 6 Th. Küchenalz gemischt in einer gläsernen Retorte mit 4 Th. concentrirter Schwefelsäure übergießet und der Destillation unterwirft, wobey die Schwefelsäure das Küchenalz zersetzt und mit dem Natriumoryd verbunden im Rückstande bleibt, während die Salzsäure das Antimonoryd bindet, und mit demselben überdestillirt; c) wenn man 3 Th. Antimon mit 8 Th. salzsaurem Mercuroryd (Sublimat), wohl unter einander gerieben, aus einer weithälfigen, im Sandbade liegenden gläsernen Retorte unter allmählicher Verstärkung des Feuers destillirt, wobey das Mercur reducirt im Rückstande bleibt, das Antimon aber oxydirt und mit der Salzsäure verbunden übergetrieben wird, und dieß Product, wenn etwa auch etwas metallisches Mercur mit verflüchtigt worden wäre, durch eine Rectification gereinigt werden kann; d) wenn man 1 Th. Schwefelantimon mit 2 Th. salzsaurem Mercuroryd unter den

angezeigten Handgriffen der Destillation unterwirft, wobey Zinnober im Rückstande bleibt, das Antimon aber mit dem Oxygen und der Säure des Mercuroxydsalzes verbunden übergeht; e) am besten aber, wenn man 1 Th. Antimon in einer Mischung aus 1 Th. Salpetersäure u. 4 Th. Salzsäure auflöset (wobey das Antimon wie oben (a) auf Kosten der eben entstandenen oxydirten Salzsäure oxydirt, und dann mit der Salzsäure verbunden wird), die Flüssigkeit dann bis zur Entfernung des überflüssigen Wassers in einer Retorte verdampft, und endlich das gesuchte Product in eine trockene Vorlage überdestillirt. (Bey dieser Operation können aber zwey Fehler vorkommen, indem sich nämlich zuweilen, sey es nun durch einen Überschuss der Salpetersäure, oder zu rasche Auflösung oder aus andern Ursachen, entweder antimonige Säure bildet, die dann bey der Destillation mit der Salzsäure nicht übergeht, oder eine Mischung von antimoniger Säure und saurem salzsaurem Antimonoxyd entsteht, welche ebenfalls zum Theil feuerfest ist und dem Zwecke nicht entspricht. Dem ersten Fehler hilft man indessen durch Hinzufügung von etwas pulverisirtem Antimon ab, welches man jedoch, um eine zu heftige Erhitzung und das Zerspringen der Gefäße zu vermeiden, nur in sehr kleinen Portionen hinzumischet. Den zweyten Fehler beseitiget man, wenn man der Auflösung noch vor dem Verdünsten etwas Salzsäure zusetzet, und sie dann eine Zeit lang mit fein pulverisirtem Antimon zusammen schüttelt); f) wenn man das Antimonoxyd in Salzsäure auflöset, und bis zum Krystallisiren verdünset; g) wenn man Antimon in Salzsäure digerirt, wobey unter Wasserzersehung, jedoch äußerst langsam, die Bildung des sauren Salzes erfolgt; h) wenn man geröstetes Schwefelantimon in concentrirter Salzsäure digerirt, wobey derselbe Erfolg unter Ausscheidung des Schwefels Statt hat.

Das salzsaure Antimonoxyd erscheint im wasserfreyen

Zustande (nach den Methoden a bis e bereitet) als eine öhlartige Flüssigkeit, die aber bey herabgesetzter Temperatur zur butterähnlichen Masse stocket und ein blätteriges Gefüge annimmt, zuweilen aber auch würfelige Krystalle ansetzt; deßhalb auch nicht selten schon bey der Bereitung im Retortenhalse fest wird, und dann durch Erhizung desselben zum Abfließen gebracht werden muß. In der Hitze wird es unverändert überdestillirt. An der Luft rauchet es anfangs unter Verbreitung eines scharfen Geruches, ziehet aber bald Feuchtigkeit an, und zerfließet dabey zu einer röthlichgelben, auf thierische Theile höchst äzend einwirkenden Flüssigkeit, die mit der Zeit eine braune Farbe annimmt. Es ist nach Berzelius zusammengesetzt aus

| | | |
|-----------------------------------|---|----------|
| 1 Äquiv. Antimonoryd | = | 1912,90 |
| 3 Äquiv. Salzsäure | = | 1027,95 |
| <hr/> | | |
| 1 Äquiv. desselben also | = | 2940,85. |

In 100 Gewichtstheilen enthält es

| | n. Berzelius | n. Wenzel |
|-----------------------|--------------|-----------|
| Antimonoryd | 65,05 | 54,12 |
| Salzsäure | 34,95 | 45,88 |
| | 100,00 | 100,00. |

Von der Salzsäure wird es aufgelöst, und gehet dabey in das später zu erwähnende saure Salz über. Mit Wasser vermischt nimmt es nur wenig davon auf ohne zersetzt zu werden, und gehet damit in jene äzende Flüssigkeit über, die man auch erhält, wenn man das wasserfreye Salz an der Luft zerfließen läßt, oder wenn man bey der Bereitung die unter f, g, h angeführten Methoden befolgt. Diese Flüssigkeit kann als ein Hydrat des salzsauren Antimonorydes angesehen werden, und krystallisirt zuweilen, je nachdem sie neutral ist oder einen Ueberschuß an Säure hält, entweder in dünnen glänzenden Blättern oder in sehr feinen Nadeln. Wird aber diesem Salze, es sey nun das wasserfreye oder das eben erwähnte wasserhaltende, ein

Übermaß von Wasser zugegossen, so zerfällt es augenblicklich in ein basisches und in ein saures Salz; worunter das erstere als weißer Niederschlag zu Boden fällt, das letztere hingegen in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Auch Alkohol und Alkalien schlagen aus dem neutralen ein basisches Salz nieder, ersterer ohne Zweifel durch das in demselben enthaltene Wasser und indem zugleich ein saures Salz entsteht, letztere hingegen, indem sie einen Theil der Säure sättigen.

Das basische salzsaure Antimonoryd (nach seinem ersten Bereiter auch *Algarothpulver* und auch *Mercurius vitae* genannt) erscheint als ein weißes im Wasser unauf lösliches Pulver, und zerfällt in der Hitze in neutrales salzsaures Antimonoryd welches verflüchtigt wird, und in Antimonoryd welches im Rückstande bleibt; mit Alkalien digerirt gibt es seine Säure an diese ab, während reines Antimonoryd im Rückstande bleibt. — Dasselbe schein höhere Zusammensetzungen eingehen zu können (s. unt. salzsaurem Bleoryd).

Das saure salzsaure Antimonoryd ist im Wasser auflöslich. In der Hitze läßt es zuerst seinen Überschuß an Salzsäure fahren, und wird dann als neutrales Salz überdestillirt. Durch Behandlung mit Alkalien verliert es ebenfalls seine Säure, und läßt zuerst basisches Salz fallen, welches aber in der Folge ebenfalls, wie oben erwähnt wurde, zersetzt wird.

§. 1534. C. A. Das trockene Präparat, oder die sogenannte *Spießglanzbutter*, ist als eine binäre Verbindung von Chlorine und Antimon anzusehen, *Chlorinantimon* (B. I. S. 443). Sie verwandelt sich aber, wenn nur wenig (1 *Aquiv.*) Wasser hinzukommt, sogleich in neutrales hydrochlorinsaures Antimonoryd (B. I. S. 446), welches dann bey noch mehrerem Wasser in saures und basisches hydrochlorinsaures Antimonoryd zerfällt. Die verschiedenen Bereitungsarten erklären sich nach den früheren Definitionen. (B. II. S. 452.)

§. 1535.

2) Antimonoryd mit Flußsäure. Obgleich die Flußsäure das metallische Antimon nicht angreift, so löset sie dennoch das Antimonoryd auf; auch erhält man das flußsaure Antimonoryd bey mehreren Gelegenheiten im Wege doppelter Wahlverwandtschaft, doch sind die Eigenschaften dieses Salzes noch nicht näher bekannt. Seine Bestandtheile berechnet Berzelius auf

| | | In 100 Gewichtstheilen. | |
|---|-----------------------------|-------------------------|-----------|
| 2 | Aquiv. Antimonoryd . . . | = 3825,80 | » 82,26 |
| 3 | Aquiv. Flußsäure . . . | = 825,09 | » 17,74 |
| | | | |
| 1 | Aquiv. desselben also . . . | = 4650,89 | » 100,00. |

§. 1535. C. A. Dieses Salz ist im trockenen Zustande Fluorin-Antimon, und wenn es Wasser enthält, hydrofluorinsaures Antimonoryd.

§. 1536.

3) Antimonoryd mit Jodsäure. Wenn oxydirte Jodsäure mit Antimon zusammen gerieben wird, so verbinden sich beyde sehr bald zu einer röthlichbraunen, in der Hitze leicht schmelzbaren Masse, die aber bey dem Zusatz von Wasser sogleich in Jodsäure und Antimonoryd (vielleicht auch in saures und basisches Salz) zerfällt. Berzelius berechnet dessen Bestandtheile auf

| | | In 100 Gewichtstheilen. | |
|---|-------------------------|-------------------------|-----------|
| 1 | Aquiv. Antimonoryd = | 1912,90 | » 30,30 |
| 3 | Aquiv. Jodsäure . . . = | 4400,10 | » 69,70 |
| | | | |
| 1 | Aquiv. desselben also = | 6313,00 | » 100,00. |

§. 1536. C. A. Diese Verbindung ist im trockenen Zustande Jodantimon (B. I. S. 451), würde aber, wenn sie im wasserhaltigen Zustande existiren kann, als hydrojodinsaures Antimonoryd anzusehen seyn.

§. 1537.

4) Antimonoryd mit Boronsäure. Die Boronsäure übet zwar auf das Antimon keine Wirkung aus, allein die auflöselichen Antimonorydsalze geben mit bas. boronsaurem Sodiumoryd einen weißen Niederschlag, welcher boronsaures Antimonoryd zu seyn scheint. Die Bestandtheile gibt Berzelius folgendermaßen an.

| In 100 Gewichtstheilen. | | |
|---------------------------|-----------|-----------|
| 2 Äquiv. Antimonoryd . | = 1912,90 | » 70,28 |
| 3 Äquiv. Boronsäure . | = 808,96 | » 29,72 |
| | | |
| 1 Äquiv. desselben also . | = 2721,86 | » 100,00. |

§. 1538.

5) Antimonoryd mit Phosphorsäure. Wenn gleich die Phosphorsäure auf das Antimonoryd keine Wirkung äußert, so löset sie unter Mitwirkung der Wärme dennoch das Antimonoryd auf, und stellet damit das saure phosphorsaurer Antimonoryd dar, welches unkrystallisirbar ist, und bey dem Verdünsten als eine schwärzlichgrüne Masse erscheint, die in heftigem Feuer zum Glase schmilzt. Die Bestandtheile desselben berechnet Berzelius auf

| In 100 Gewichtstheilen. | | |
|---------------------------|-----------|-----------|
| 2 Äquiv. Antimonoryd . | = 3528,80 | » 58,83 |
| 3 Äquiv. Phosphorsäure = | 2676,90 | » 41,17 |
| | | |
| 1 Äquiv. desselben also . | = 6205,70 | » 100,00. |

Das phosphorsaurer Antimonoryd scheint auch in höheren Verbindungen vorzukommen. Eine solche ist das sogenannte Jamespowder (Jamespulver), welches in der Medizin durch seine brechennerregenden Eigenschaften Anwendung findet, und bereitet wird, wenn man gleiche Theile Schwefelantimon und Knochenasche mit einander vermischt der Weißglühhiße aussetzet. Das im Rückstand bleibende Pulver enthält nach Pearson in 100 Th. 43 Th. phos-

phorsaures Calciumoryd und 57 Th. Antimonoryd. Es kann daher auch als ein Doppelsalz aus phosphorsaurem Calciumoryd und phosphorsaurem Antimonoryd, oder vielleicht auch als eine Verbindung aus phosphorsaurem Calciumoryd und Calciumoryd = Antimonoryd angesehen werden. — Chenevir bereitete das Jamespulver auch dadurch, daß er Antimonoryd und phosphorsaures Calciumoryd in der möglichst geringen Menge Salzsäure auflöste, und dann durch Ammoniak ein weißes Pulver präcipitirte, welches aber seiner eigenen Angabe zu Folge nur ein mechanisches Gemenge aus phosphorsaurem Calciumoryd und bas. salzsaurem Antimonoryd seyn soll.

§. 1539.

6) Antimonoryd mit schwefeligter Säure. Man erhält das schwefeligt saure Antimonoryd (schwefeligts. Spießglanzoryd) wenn tropfbare schwefeligte Säure in eine Auflösung des salzsauren Antimonorydes gegossen wird, wobey dasselbe, unter Abscheidung der Salzsäure, als ein weißes Pulver zu Boden fällt; welches im Wasser unauflöslich ist, einen scharfen zusammenziehenden Geschmack besitzt, im Feuer schmelzbar, flüchtig und zersezbar ist, und, wenn die Erhizung in verschlossenen Gefäßen geschieht, auf die Art zerfällt, daß schwefeligte Säure und Schwefelsäure entweicht, und eine röthlichbraune Masse zurück bleibt, die eine Verbindung aus Schwefelhydrogen und Antimonoryd zu seyn scheint.

§. 1540.

7) Antimonoryd mit Schwefelsäure. In gemeiner Temperatur wirkt die Schwefelsäure nicht auf das Antimon, doch erfolgt die Drydation dieses Metalles, wenn es mit concentrirter Schwefelsäure gekocht wird, auf Kosten der letztern, von welcher ein Theil zersezet als schwefeligte Säure

entweicht, während ein anderer Theil mit dem entstandenen Oxyde verbunden, in Form einer weichen weißen Masse, als neutrales schwefelsaures Antimonoryd (schwefels. Spießglanzoryd) im Rückstande bleibt. Verdünnt man diese Masse mit Wasser, so zerfällt sie in basisches und saures schwefelsaures Antimonoryd, und ersteres bleibt als ein weißes Pulver zurück, während das saure Salz in der Auflösung übergeht, und durch Verdünsten zu einer nicht krystallisirbaren sehr zerfließlichen, sauer und ägend schmeckenden und durch Hitze, Alkalien und Erden zersetzbaren Masse verdichtet werden kann. — Die Bestandtheile des neutralen (?) Salzes sind nach Berzelius

In 100 Gewichtstheilen.

| | | | | |
|-------------------------------|---|---------|---|---------|
| 1 Äquiv. Antimonoryd . . . | = | 1912,90 | » | 55,99 |
| 3 Äquiv. Schwefelsäure . . . | = | 1503,48 | » | 44,01 |
| <hr/> | | | | |
| 1 Äquiv. desselben also . . . | = | 3416,38 | » | 100,00. |

§. 1541.

8) Antimonoryd mit Arsenikssäure. Das arseniksaure Antimonoryd wird im Wege doppelter Wahlverwandtschaft erzeugt, wenn man arseniksaures Kaliumoryd durch ein Antimonorydsalz zersetzt. Es ist ein im Wasser unauflösliches Pulver, welches auch unter Entbindung von Hydrogengas gebildet wird, wenn man Antimon mit Arsenikssäure digerirt.

§. 1542.

9) Antimonoryd mit Schwefelhydrogen. Die Verbindung aus beyden, das Schwefelhydrogen-Antimonoryd (hydrothions. Antimonoryd, schwefelwasserstoff. Spießglanzoryd, Kermes, Mineralkermes, Karthäuserpulver) wird erzeugt: a) wenn auflösliche Antimonosalze durch Schwefelhydrogen zersetzt werden, wobey die Bildung derselben nach den Gesetzen der einfachen Wahlverwandtschaft Statt findet; b) wenn man in einer eisernen Pfanne die sogenannte

Spießganzleber, welche ihren wesentlichen Bestandtheilen nach als eine Verbindung von Schwefelantimon und Schwefelkalium zu betrachten ist (s. unt. Schwefelantimon), mit kochendem Wasser auflöset und die schnell filtrirte Auflösung erkalten läßt, und allenfalls auch mit noch mehr kaltem Wasser verdünnt, wobey die gesuchte Verbindung niedergeschlagen, und nachdem sie sorgfältig ausgefüßt worden, im Schatten getrocknet wird; c) wenn man 2 Th. gepulvertes Schwefelantimon ¹⁾ mit 1 Th. Kaliumorydhydrat oder 4 Th. bas. carbonsaurem Kaliumoryd und 24 Th. Wasser $\frac{1}{4}$ Stunde lang kochen läßt, und mit der heiß filtrirten Auflösung wie oben (b) verfährt; am schönsten, aber in geringerer Quantität und kostspieliger, erhält man jedoch dieses Präparat (ohne Zweifel nur durch die große Verdünnung und durch das langsame Erkalten), d) wenn man 1 Th. gepulvertes Schwefelantimon mit $\frac{1}{2}$ Th. krystallisirtem bas. carbonsaurem Natriumoryd und 250 Th. Wasser eine $\frac{1}{2}$ Stunde lang in einem eisernen Kessel kochen, und die filtrirte Auflösung in vorher erwärmten Gefäßen zugedeckt allmählich erkalten, den gewaschenen Niederschlag aber bey $+ 25^{\circ}$ R. F. im Schatten trocknen läßt.

Man hat den Prozeß, durch welchen diese Verbindung hervorgebracht wird, lange Zeit hindurch vergeblich erschöpfend zu erklären gesucht, und immer noch mancherley Zweifel übrig behalten; am wahrscheinlichsten ist indessen folgendes. Bey dem unter b angezeigten Verfahren wird die Spießganzleber durch die gegenseitige Zerlegung ihrer

¹⁾ Bey der Erzeugung im Großen ist es vortheilhaft, das Schwefelantimon nur in erbsengroße Stücke zu zerhacken, dagegen aber eine große Menge solcher Stücke in der Lauge zu kochen; weil das feingepulverte Schwefelantimon durch seine Schwere das Filtrum verlegt, und dann die Filtration zu lange verzögert.

Bestandtheile und des Wassers in Schwefelhydrogen = Antimonoryd, Schwefelhydrogen = Kaliumoryd, und Schwefeloryd = Kaliumoryd (B. II. S. 798) umgewandelt; welche Verbindung jedoch nur bey höherer Temperatur im Wasser auflöslich ist, und daher schon während dem Erkalten einen Theil des Schwefelhydrogen = Antimonorydes fallen läßt, während dann nur eine Mischung der übrigen Bestandtheile mit dem Minimum des letztern in der Auflösung bleibt. Bey c und d hingegen wird die oben erwähnte Mischung aus Schwefelhydrogen = Antimonoryd, Schwefelhydrogen = Kaliumoryd, und Schwefeloryd = Kaliumoryd, durch die gegenseitige Zerlegung sämtlicher Zuthaten und des Wassers direct erzeugt, und gibt dann während dem Erkalten dasselbe Product (s. auch den Art. Schwefelantimon). — Daß übrigens in diesem Prozesse, vorzüglich wenn nach b gearbeitet wird, auch einige Modificationen eintreten können, werden wir leicht begreifen, wenn wir uns an dasjenige erinnern, was von den Schwefelalkalien (B. III. S. 914) gesagt worden ist.

§. 1543.

Das Schwefelhydrogen = Antimonoryd erscheint als ein rothbrauner fester Körper, der sich leicht zu einem gleichfärbigen, schwach sammetartig glänzenden Pulver zerreiben läßt, einen schwachen Schwefelgeruch, und starke brechen-erregende Wirkungen besitzt, im Wasser unauflöslich, dagegen aber in den Auflösungen einiger Schwefelhydrogen- und Hydrogenschwefelsalze (in denen, welche Kalium- oder Natriumoryd enthalten, mehr in der Wärme und wenig in der Kälte, in denen des Baryum-, Strontium- und Calciumorydes aber bey allen Temperaturen) in bestimmten Verhältnissen auflöslich ist. Es soll zusammengesetzt seyn aus

| | nach Clüzel | | | | |
|-------------------|-------------|-----------------------------------|----------|------------------------------|--|
| | n. Thenard | in dem durch Natron
bereiteten | | in dem durch Kali bereiteten | |
| | | | schönste | schlechtere Sorte | |
| Antimonoryd . . . | 72,760 | » 83,0 | » 82,0 | » 82,50 | |
| Schwefelhydrogen | 20,298 | » 21,6 | » 20,3 | » 17,06 | |
| Schwefel . . . | 4,156 | » 2,0 | » 7,0 | » 4,00 | |
| Abgang. | 2,786 | » — | » — | » — ¹⁾ | |
| | 100,000 | » 106,6 | » 109,3 | » 103,56. | |

Es wird zerlegt: a) wenn es der Einwirkung des Lichtes und der Atmosphäre ausgesetzt ist, wobey unter Absorbtion des Oxygens ein Theil Hydrogen zu Wasser umgewandelt, und mithin Schwefel ausgeschieden wird, welcher dann auch die Farbe des Rückstandes ändert; b) wenn es in verschlossenen Gefäßen erhitzt wird, wobey es in Schwefelantimon und Wasser zerfällt, oder, wenn es nicht wohl ausgewaschen worden, und also mit der doppelten Verbindung, welche die bey der Bereitung übrig bleibende Flüssigkeit (S. 1542) enthält, verunreiniget war, wohl auch schwefeligt-saures Gas, Wasser und Schwefelantimon-Antimonoryd (Spießglanzglas) geben kann; c) wenn es mit Salzsäure behandelt wird, wobey es in saures salzf. Antimonoryd und freyes

¹⁾ Der Umstand, daß bey allen diesen Analysen außer dem Schwefelhydrogen auch noch überschüssiger Schwefel gefunden wurde, hat früherhin die Veranlassung gegeben, daß mehrere Chemiker den Mineralkermes für eine Verbindung aus Hydrogen-schwefel und Antimonoryd (B. I. S. 399) angesehen haben. Neuere Forschungen machen es aber wahrscheinlicher, daß dieser überschüssige Schwefel von einem bey der Bereitung nicht wohl herausgewaschenen Hinterhalt der auflöselichen Theile (S. 1542) herrühre. Der Überschuß, welchen Clüzel bey seinen Analysen erhielt hingegen möchte vielleicht dadurch zu erklären seyn, daß er den Schwefel aus der Auflösung als Schwefelhydrogen-Schwefeloryd abschied, und also auch das in dieser Verbindung vorfindige Oxygen und Hydrogen als Schwefel in Rechnung bekam.

Schwefelhydrogen übergehet (diese Flüssigkeit gibt bey starker Verdünnung mit Wasser einen pomeranzengelben Niederschlag, weil die Verwandtschaft der Salzsäure zum Antimonoryd geschwächt, und die des Schwefelhydrogens neuerdings wirksamer wird. Stehet die Auflösung aber so lange bis das Schwefelhydrogen entwichen ist, so erfolgt ein weißer Niederschlag, wie er vom salzsauren Antimonoryd zu erwarten ist); d) wenn es mit Kaliumorydlauge gekocht wird, wobey das Kaliumoryd einem Theile der Verbindung, unter Ausscheidung des Antimonorydes, das Schwefelhydrogen entziehet, und dann mit dem Reste als eine Verbindung aus Schwefelhydrogen-Kaliumoryd und Schwefelhydrogen-Antimonoryd in der Auflösung bleibt (§ 154b); e) wenn es mit Kohlenpulver dem Rothglähen ausgesetzt wird, wobey es in carbonsaures Gas, schwefelighautes Gas, Wasser und metallisches Antimon zerfällt.

Dieses Präparat findet durch seine brechenerregende Wirkung in der Medizin eine sehr nützliche Anwendung, und verdient auch für die Zwecke der Färbekunst fleißiger untersucht zu werden, als es bisher geschehen ist. Es besitzt die Fähigkeit, mit andern gleichhoch zusammengesetzten Körpern höhere Zusammensetzungen einzugehen, wie folgende Beispiele zeigen.

§. 1544.

aaa) Schwefelhydrogen-Antimonoryd mit Schwefelhydrogen-Schwefeloryd. Diese höhere Zusammensetzung, das Schwefelhydrogen-Antimonoryd-Schwefeloryd (bisher unter den Benennungen: Goldschwefel, goldfärbiger Spießglanzschwefel, Wasserstoffschwefel-Antimonoryd, Hydrogenschwefel-Antimonoryd, bekannt) entstehet: a) wenn man die sogenannte Spießglanzleber (s. unter Schwefelantimon), durch Auflösung in kochendem Wasser, in eine Mischung aus Schwefelhydrogen-Antimonoryd, Schwefelhydrogen-Ka-

liumoryd und Schwefeloryd = Kaliumoryd umwandelt (S. 1542, aa), und dann, wenn sich der nur im siedenden Wasser auflösliche Überschuss des Schwefelhydrogen = Antimonorydes durch Abkühlung der Flüssigkeit niedergeschlagen hat (S. 1542, aa), eine verdünnte Säure hinzutröpfelt; wobei diese das Kaliumoryd der gesammten Mischung bindet, und alle übrigen Bestandtheile auf die Art ausscheidet, daß ein Theil Schwefelhydrogen in Gasform entweicht, während ein anderer mit dem Antimonoryd zu Schwefelhydrogen = Antimonoryd, und ein dritter mit dem Schwefeloryd zu Schwefelhydrogen = Schwefeloryd (B. II. S. 854) verbunden wird, welche beyden Verbindungen dann mit einander vereinigt als das gesuchte Präparat zu Boden fallen, das nach sorgfältigem Ausfüßen im Schatten getrocknet wird. — Gewöhnlich bereitet man dieses Präparat aber auf andern Wegen, und z. B.: b) wenn man 2 Th. Schwefelantimon, 1 Th. Schwefel, und 6 Th. bas. carbonsaures Kaliumoryd im hessischen Tiegel mit einander zusammen schmilzt, die geschmolzene Masse mit 20 Theilen Wasser in der Siedhize auflöst, und die filtrirte Auflösung durch allmählich hinzugesetzte verdünnte Säure präcipitirt; oder besser c) wenn man ein Gemenge aus 2 Th. Schwefelantimon und 1 Th. (n. Buchholz 2 Th.) Schwefel zu kleinen Portionen, so lange noch etwas aufgelöst wird, in siedende Kaliumorydlauge einträgt, dann die erhaltene Lauge, mit gleichen Theilen Wassers verdünnt, 24 Stunden lang ruhig stehen läßt, dann aber filtrirt, mit der zehnfachen Menge Wassers verdünnt, und endlich durch, unter fleißigem Umrühren vorgenommene, behuthsames Eintropfeln von (mit 10 Th. Wasser) verdünnter Schwefelsäure präcipitirt u. s. w.; d) wenn man 8 Th. schwefelsaures Kaliumoryd, 3 Th. Schwefelantimon und $1\frac{1}{2}$ Th. Kohlenpulver im fein gepulverten Zustande vermischt, im hessischen Tiegel, durch

allmählich gesteigertes Feuer bis zum ruhigen Flusse schmilzt, und die auf solche Art bereitete und gepulverte Spießglangzleber mit 6 Th. siedendem Wasser auflöset, in dieser Lauge dann ferner 1 Th. arsenikfreien Schwefel bis zur Auflösung kochet, und die filtrirte und (wie oben c) mit vielem Wasser verdünnte Flüssigkeit durch Schwefelsäure präcipitirt u. s. w.

Die Erklärung dieser Prozesse ergibt sich aus dem, was früher über das Schwefelhydrogen-Antimonoryd (S. 1542) und über die Zerlegung der Schwefellebern überhaupt (B. II. S. 798 und 854) angeführt wurde. Bey b wird nämlich die geschmolzene Masse nichts anders seyn, als eine Mischung aus der sogenannten Spießglangzleber (s. u. Schwefelantimon) und aus Kalischwefelleber (B. III. S. 966), die aber bey der Auflösung im Wasser in dieselbe Mischung umgewandelt wird, wie oben (a) die Spießglangzleber (mit dem Unterschiede jedoch, daß hier, wenn das Verhältniß getroffen ist, kein Schwefelhydrogen-Antimonoryd niedergeschlagen wird, indem die zur Auflösung desselben hinreichende Menge des Schwefelhydrogen-Kaliumorydes durch den hinzugesetzten Schwefel erzeugt werden konnte, und also durch Versetzung mit Säuren auch dasselbe Product liefern kann. Bey c hingegen bildet sich keine Spießglangzleber, sondern es entstehet unmittelbar (auf bereits S. 1542 und B. II. S. 798 angedeutetem Wege) jene Mischung, die man auch bey der Auflösung der Spießglangzleber erhält, und die dann auch bey der Einwirkung einer hinzugesetzten Säure gleiche Resultate gibt. Bey d endlich wird das schwefelsaure Kaliumoryd, durch Einwirkung der Kohle zur Schwefelleber, die mit dem Schwefelantimon Spießglangzleber bildet, welche wieder mit dem Schwefel und Wasser eine den früher angeführten gleiche Mischung, und mithin bey der Einwirkung der Säuren gleiche Producte gibt.

§. 1545.

Aus allen hier angeführten Umständen ergibt es sich deutlich, daß der sogenannte Goldschwefel, wenn er, wie es immer geschieht, nach der ersten Methode (§. 1544 a) erzeugt wurde, sehr wohl auch nicht eine äquivalente Mischung aus Schwefelhydrogen-Antimonoryd und Schwefelhydrogen-Schwefeloryd seyn, sondern oft einen Überschuß an der letztgenannten Verbindung enthalten könne; und selbst die Erfahrung, daß bey der Niederschlagung dieses Präparats bald weniger bald mehr Schwefelhydrogen entbunden wird (B. II. §. 858), noch mehr aber der Umstand, daß man bald mehr bald weniger Schwefel hinzusetzet, spricht für diese Ansicht.

In der früheren Zeit war man der Meinung, daß sich dieses Präparat von dem Mineralkermes (§. 1543) nur darum unterscheide, weil sich das Antimon in diesen beyden Verbindungen auf verschiedenen Oxydationsstufen befinde, und die erstere derselben auch mehr Schwefel enthalte. Andere wieder sahen es als eine Verbindung aus Hydrogenschwefel und Antimonoryd an; und noch andere endlich betrachteten dasselbe als ein Gemische von Schwefel, Schwefelhydrogen und Antimonoryd, und gaben dessen Zusammensetzung in 100 Gewichtstheilen folgendermaßen an:

| | n. Thenard | n. Rose |
|----------------------------|------------|---------|
| Antimonoryd | 68,30 | » 54 |
| Schwefelhydrogen | 17,87 | » 13 |
| Schwefel | 12,00 | » 33 |
| Verlust | 1,83 | » — |
| | 100,00 | » 100. |

Dieses Präparat, von welchem man nach den angeführten Umständen noch nicht mit Gewißheit weiß, ob es überhaupt als eine chemische Verbindung, oder vielleicht nur als ein Gemenge aus Schwefelhydrogen-Antimonoryd und Schwefelhydrogen-Schwefeloryd zu betrachten ist, er-

scheint übrigens als ein zum lockeren Pulver zerreiblicher fester Körper, welcher, je nachdem bey seiner Bereitung mehr oder weniger Schwefel angewendet wurde, eine dunklere oder hellere pomeranzengelbe Farbe, fast keinen Geruch, und einen nur wenig schwefeligen Geschmack besitzt und im Wasser unauflöslich ist. Es wird zerlegt: a) durch Einwirkung des Lichtes und der Luft, wobey Wasser erzeugt wird, und weshalb es also nur in wohl verschlossenen Gefäßen aufzubewahren ist; b) durch Erhizung in verschlossenen Gefäßen, wobey es in Wasser, Schwefel und Schwefelantimon zerfällt, indem das beygemischte Schwefelhydrogen-Schwefeloryd in Wasser und Schwefel, das darin enthaltene Schwefelhydrogen-Antimonoryd aber in Wasser und Schwefelantimon zerlegt wird; c) durch Erhizung mit Serpentinöhl, wobey Schwefel aufgelöst, und Schwefelhydrogen-Antimonoryd niedergeschlagen (und ohne Zweifel Wasser ausgeschieden) wird; d) durch Erhizung mit Salzsäure, wobey salzsaures Antimonoryd entsteht, Schwefelhydrogen entweicht, und Schwefelhydrogen-Schwefeloryd niedergeschlagen wird; e) durch Kochen mit Kaliumorydlauge, wobey es, wenn es frisch bereitet wurde (wenn es schon älter geworden ist, so tritt derselbe Erfolg nur bey Hinzufegung von $\frac{1}{8}$ Schwefel wieder ein), aufgelöst wird, und wiederholt dieselbe Flüssigkeit darstellt, aus welcher durch Säuren Goldschwefel niedergeschlagen werden kann.

§. 1546.

bb) Schwefelhydrogen-Antimonoryd mit Schwefelhydrogen-Kaliumoryd. Daß das Schwefelhydrogen-Antimonoryd in den Schwefelhydrogensalzen auflöslich sey, ist oben bereits (§. 1543) erwähnt worden; ob jedoch die Verbindung aus beyden constant sey und im festen Zustande dargestellt werden könne, hat man noch nicht genügend erforscht. Diese Verbindung scheint aber auch noch höhere Zusammensetzungen

eingehen zu können, wie eine derselben, welche nach der Niederschlagung des Mineralkermes (§. 1542) in der Auflösung zurück bleibt,* das Beyspiel gibt; indem diese aus einer Verbindung des Schwefelhydrogen = Antimonoxydes mit Schwefelhydrogen = Kaliumoxyd, und aus einer Verbindung des Schwefeloryd = Kaliumoxydes mit Schwefelhydrogen = Kaliumoxyd zusammengesetzt ist. Für diese Ansicht spricht übrigens auch die Zersetzung des erwähnten Rückstandes von der Kermesbereitung durch Säuren (§. 1542), welche auf die Art vor sich gehet, daß aus der ersten der beyden in der Flüssigkeit enthaltenen Verbindungen (Schwefelhydrogen = Antimonoxyd mit Schwefelhydrogen = Kaliumoxyd) Schwefelhydrogen = Antimonoxyd niedergeschlagen und Schwefelhydrogengas entbunden wird, aus der letztern jener Verbindungen (Schwefelhydrogen = Kaliumoxyd mit Schwefeloryd = Kaliumoxyd) aber Schwefelhydrogen = Schwefeloryd (B. II. §. 854) zu Boden fällt, und mit dem Schwefelhydrogen = Antimonoxyd den Goldschwefel (§. 1544) darstellt, während sämtliches Kaliumoxyd mit der Schwefelsäure zu schwefels. Kaliumoxyd vereinigt in der Auflösung bleibt.

§. 1547.

ccc) Schwefelhydrogen = Antimonoxyd mit Schwefelhydrogen = Natriumoxyd. Was im Vorigen (§. 1546) vom Schwefelhydrogen = Kaliumoxyd angeführt wurde, gilt durchaus auch vom Schwefelhydrogen = Natriumoxyd. Auch gehet die Verbindung desselben mit dem Schwefelhydrogen = Antimonoxyd eine noch höhere Zusammensetzung ein, die sich dann bildet, wenn man bey der Darstellung des Kermes (§. 1542) eine mit Natriumoxyd bereitete Spießganzleber (s. unt. Schwefelantimon) verwendet; und die dann auch durch Säure wie die vorhin (§. 1546) erwähnte gleiche Verbindung zersetzt wird, nur mit dem Unterschiede, daß hier schwefelsaures Natriumoxyd in der Auflösung bleibt.

S. 1548.

e) Die antimonigte Säure (Antimon-Trioxyd, spießglanzige Säure, weißes Antimonoxyd) wird erzeugt: a) wenn man reines Antimon in einem enghalsigen Kolben mit nicht zu viel Salpetersäure so lange erhitzt, bis dasselbe, auf Kosten der Salpetersäure (und unter Entbindung von Azotoxydgas) gänzlich oxydirt worden ist, und die Mischung dann bis zur Trockenheit in einem Platintiegel abdampft, und bis zum Weißglühen im Feuer hält ¹⁾; b) wenn man das Antimon auf dieselbe Art mit salpेत्रigt-saurer Salzsäure behandelt, wobey zuletzt auch die Salzsäure verflüchtigt wird; c) wenn man das Antimon in Berührung mit der Atmosphäre erhitzt, wobey dasselbe auf Kosten der letztern oxydirt, und entweder als ein weißer Dampf verflüchtigt wird, oder, bey höherer Steigerung der Temperatur, mit bläulichem Lichte zu antimonigter Säure verbrennet, die dann in Gestalt eines weißen Dampfes aufsteiget und sich bey dem Erkalten in durchsichtigen, glänzenden Nadeln, silberfarbene Spießglanzblumen, verdichtet; d) durch anhaltende Erhitzung der Antimonensäure bis zu Glühen, wobey diese Oxygen

¹⁾ Als Berzelius Antimon durch Salpetersäure oxydirte, und das durch Verdünnung der Flüssigkeit mit vielem Wasser niedergeschlagene Oxyd in einer flachen Schale über dem Feuer trocknen wollte, so entzündete sich dasselbe bey einer gewissen Temperatur und brannte wie Feuerchwamm. — Dieses, bis jetzt noch nicht erklärte Phänomen scheint dahin zu deuten, daß es denn doch auch eine Verbindung der Salpetersäure mit irgend einem Antimonoxyd geben kann. Vielleicht wurde bey der Verdünnung mit Wasser basisches salpेत्रsaures Antimonoxyd niedergeschlagen, welches dann bey der nachfolgenden Erhitzung in antimonigte oder Antimonensäure und Azot oder Azotoxyd zerfiel, und so die Feuererscheinung veranlaßte.

verliert, und zur antimonigten Säure desordnirt wird. — Natürlich kommt diese Säure im Spießglanzocher und im Weißspießglanzerze vor.

§. 1549.

Die antimonigte Säure erscheint als ein fester Körper von weißer Farbe. Sie ist unveränderlich an der Luft, unauflöslich im Wasser, röthet nicht das Lackmuspapier, und wirkt nicht brechenerregend. Sie schmilzt in höherer Temperatur (selbst in Berührung mit der Atmosphäre und mit Oxygengas) unverändert, und wird zuletzt in glänzenden Nadeln (S. 1548, c) sublimirt.

Zersetzt wird sie: a) wenn man sie mit Kohle glühet, wie das Antimonoryd (S. 1532, aa); b) durch gelinde Erhizung mit Kalium, wie das Antimonoryd (S. 1532); c) durch Erhizung mit metallischem Antimon, wobey sie, indem sich das Oxygen auf die ganze Masse vertheilt, in Antimonoryd übergeht; d) durch Erhizung mit Schwefel, wobey sie, je nach der Menge des Schwefels entweder in Spießglanzglas (s. unt. Schwefelantimon mit Antimonoryd), oder, bey mehr Schwefel, in Schwefelantimon umgewandelt, in beyden Fällen aber schwefeligte Säure verflüchtigt wird.

§. 1550.

aa) Verbindungen der antimonigten Säure. Die Verbindungen dieser Säure sind noch wenig untersucht, doch weiß man bereits, daß sie mit mehreren Basen eigenthümliche Salze, die antimonigtfauren Salze, bildet, und dabey, nach Berzel., eine Sättigungscapacität = 4,97 zeigt. Von diesen Salzen ist im Allgemeinen bekannt, daß sie farbenlos sind, und, weil sie nur durch schwache Verwandtschaft bestehen, selbst durch schwache Säuren zersetzt werden. Die Verbindungen im Einzelnen sind folgende.

§. 1551.

1) Antimonigte Säure mit Wasser. Man erhält das Hydrat der antimonigten Säure allemahl, wenn man ein antimonigtfaures Salz durch Säuren zersetzt, wobey das Hydrat als ein weißer flockiger Niederschlag zu Boden fällt; welcher auf dem Filtrum sorgfältig gewaschen, immer noch das Lackmuspapier röthet, wenn er aber schnell getrocknet und erhitzt wird, sein Hydratwasser, und damit auch die saure Reaction verliert.

§. 1552.

2) Antimonigte Säure mit Salzsäure. Letztere löset zwar die erstere auf, ob aber eine energische Verbindung aus beyden bestehe, ist noch nicht näher erforscht. Was bey der Behandlung des metallischen Antimons mit Salzsäure geschieht, ist bereits oben (§. 1534, g) angezeigt worden.

§. 1553.

3) Antimonigte Säure mit Kaliumoxyd. Das antimonigtfaure Kaliumoxyd bereitete Berzelius, indem er antimonigte Säure mit Kaliumoxyd zur Trockenheit verdampfte, und dann glühen ließ, und hierauf den, mit Wasser vorher ausgelaugten, Rückstand in frischem Wasser bis zur Ausziehung des Salzes kochen ließ. Die dadurch erzeugte Flüssigkeit hatte einen scharfen, etwas alkalischen Geschmack. Sie wurde durch Essig- oder Carbonsäure zersetzt, indem das Hydrat der antimonigten Säure (§. 1551) zu Boden sank. Dieses Salz ist zusammengesetzt, nach Bischof, aus

1 Äquiv. antimonigter Säure . . . = 2012,90

1 Äquiv. Kaliumoxyd = 589,91

1 Äquiv. desselben also = 2602,81.

In 100 Gewichtstheilen.

| | n. Bergelius | n. Bischof |
|-----------------------------|--------------|------------|
| Antimonigte Säure | 76,6 | 77,336 |
| Kaliumoxyd | 23,4 | 22,664 |
| | 100,0 | 100,000 |

§. 1554.

4) Antimonigte Säure mit Baryumoxyd. Wenn man eine heiße Auflösung des antimonigtsauren Kaliumoxydes mit einer gleichfalls heißen Auflösung des salzsf. Baryumoxydes vermischt, so erfolgt die Zerlegung im Wege doppelter Wahlverwandtschaft, und das antimonigtsf. Baryumoxyd krystallisirt während dem Erkalten in kleinen linienlangen silberglänzenden Nadeln, welche im Wasser nur wenig auflöslich, und an der Luft unveränderlich sind.

§. 1555.

5) Antimonigte Säure mit Calciumoxyd. Das antimonigtsaure Calciumoxyd fällt im Wege doppelter Wahlverwandtschaft, wenn man das antimonigtsf. Kaliumoxyd durch ein auflösliches Calciumoxydsalz zerlegt, als ein weißes, im Wasser schwer auflösliches, Pulver nieder.

§. 1556.

6) Fernere Verbindungen der antimonigten Säure. Diese (B. I. S. 399) kommen in der Folge bey den betreffenden Artikeln insbesondere noch vor.

§. 1557.

d) Die Antimonsäure (weißes Spießglanzoxyd, Antimon - Tetroxyd) oder die vierte Oxydationsstufe des Antimons, wird erhalten: a) wenn man das Antimonsäurehydrat (§. 1559) bis zur Entweichung des Hydratwassers erhitzt (doch aber nicht bis zum Glühen, weil sonst auch die Säure selbst zerlegt wird); b) wenn man anti-

monf Mercuroryd erhitzt, woben Mercur und Dryngas entweicht, und diese Säure im Rückstande bleibt.

Sie erscheint als eine feste Masse von gelber, in der Hitze dunkeler werdender, Farbe, hat weder Geruch noch Geschmack, und röthet auch nicht das Lackmuspapier. In der Hitze laßt sie Dryngas fahren, indem sie in antimongigte Säure übergeht (S. 1548). Außerdem erleidet sie dieselben Zersetzungen wie die antimongigte Säure (S. 1549).

§. 1558.

aa) Verbindungen der Antimonsäure. Die Antimonsäure verbindet sich mit andern gleichhoch zusammengesetzten Körpern zu noch höheren Zusammensetzungen, und zeigt dabei eine Sättigungscapacität = 6,2 (n. Berzelius). Diejenigen Verbindungen, welche sie mit Basen einget, die antimonsauren Salze, sind, wenn sie Alkalien oder Erden enthalten, ungefärbt, und wenn die Säure vorwaltet unauflöslich im Wasser. Sie bestehen nur durch schwache Verwandtschaft, und werden daher auch von den schwächsten Säuren, und sogar von der Carbonsäure zersetzt. Im Einzelnen kennen wir folgende Verbindungen dieser Säure.

§. 1559.

1) Antimonsäure mit Wasser. Das Antimonsäurehydrat wird erzeugt: a) wenn das Antimonmetall oder seine Dryde mit einem Uebermaß von Salpetersäure erhitzt, woben die erstere unter Zersetzung der Salpetersäure (und Entbindung von vielem Nitroxydgas und Entstehung einer geringen Menge Ammoniak) oxydirt, und zugleich mit dem Wasser zum Hydrate verbunden werden, und am Boden der Gefäße in Pulverform liegen bleiben (und durch Waschen gereinigt werden); b) wenn man die Auflösung des antimonsauren Kaliumoxydes, oder überhaupt ein auflösliches antimonsaures Salz, durch Säuren, z. B. Sal-

petersäure zerlegt, woben das Hydrat als Pulver niedergeschlagen wird. —

Es erscheint als ein im Wasser unauf lösliches weißes Pulver, welches das Lackmuspapier röthet, bey der Erhitzung das Hydratwasser verliert und in Antimonfäure (S. 1557) übergeht, oder, bey sehr gesteigerter Hitze wohl auch in antimonigte Säure und Dryngas zerlegt wird, und nach Berzelius in 100 Gewichtstheilen zusammengesetzt ist aus

| | |
|------------------------|-------|
| Antimonfäure | 95,22 |
| Wasser | 4,78 |

100,00.

§. 1560.

2) Antimonfäure mit Salpetersäure. Nach den meisten bisherigen Erfahrungen wird bey der Einwirkung der Salpetersäure auf das Antimon nur antimonigte Säure oder Antimonfäurehydrat (S. 1559) gebildet, von welcher sich eine geringe Menge in der Salpetersäure auflöst. Eine energische Verbindung des oxydirten Antimons mit Salpetersäure ist aber noch immer sehr problematisch (S. 1548 *).

§. 1561.

3) Antimonfäure mit Salzsäure. Unter Mitwirkung der Hitze wird erstere von der letztern aufgelöst, fällt aber während dem Erkalten in weißen blätterigen Krystallen wieder heraus; auch führet letztere eine geringe Menge der erstern bey der Destillation mit sich in die Vorlage über, eine energische Verbindung aus beyden kennet man aber noch immer nicht.

§. 1562.

4) Antimonfäure mit Kaliumoxyd. Die Antimonfäure verbindet sich, nach Berzelius, in zwey Verhältnissen mit dem Kaliumoxyd, und gibt ein neutrales und ein saures Salz.

Das saure antimonfaure Kaliumoxyd wird erzeugt; wenn man 1 Th. Antimon mit 6 Th. salpetersaurem Kaliumoxyd im silbernen Siegel verpuffet (wobey das Antimon auf Kosten der Salpetersäure oxydirt und dann mit dem Kaliumoxyd verbunden wird), die Masse so stark als es der Siegel gestattet, ausglüheth, dann aber den Rückstand pulvert, und, zur Entfernung des etwa noch vorhandenen unzerlegten Salpeters, mit kaltem Wasser vollkommen ausluset und trocknet.

Das neutrale antimonfaure Kaliumoxyd erhält man, wenn man das eben angeführte saure Salz mit Wasser eine Stunde lang ausfochen läßt; wobey dasselbe aufgelöst wird, während ein Rückstand (welcher vielleicht übersaures Salz ist) übrig bleibt. Die filtrirte Auflösung dieses Salzes reagirt alkalisch, hat einen bittern, hinterher etwas metallischen Geschmack, und wird selbst durch schwache Säuren, ja sogar durch die Carbonsäure, unter Niederschlagung des Antimonensäurehydrates, zerseht. Wird diese Auflösung zur Honigdicks abgedampft, so gerinnet sie während dem Erkalten. Zur Trockenheit abgedampft, hinterläßt sie eine halbdurchsichtige emailartige Masse; welche kurz vor dem Erfarren schwache Spuren der Neigung zur KrySTALLISATION zeigt. Die Bestandtheile sind

| | Antimonensäure | Kaliumoxyd | Aequiv. d. Mischung |
|-------------------|--------------------------------------|-------------------------|---------------------|
| Im neutralen Salz | (n. Berzelius) 2 Aequiv. (= 4225,80) | + 1 Aequiv. (= 1179,83) | = 5405,63 |
| | (n. Bischof) 1 Aequiv. (= 2112,9) | + 1 Aequiv. (= 589,91) | = 2702,81 |
| Im sauren Salz | (n. Berzelius) 4 Aequiv. (= 8451,60) | + 1 Aequiv. (= 1179,83) | = 9631,43 |
| | (n. Bischof) 5 Aequiv. (= 10564,5) | + 2 Aequiv. (= 1179,82) | = 11744,32 |

In 100 Gewichtstheilen enthält es

| | im neutralen Salz | | im sauren Salz | |
|--------------|-------------------|-----------|----------------|------------|
| | n. Berzelius | Bischof | Berzelius | Bischof |
| Antimonsäure | 78,17 | » 78,174 | » 87,75 | » 89,954 |
| Kaliumoryd | 21,83 | » 21,826 | » 12,25 | » 10,046 |
| | 100,00 | » 100,000 | » 100,00 | » 100,000. |

§. 1563.

5) Antimonsäure mit Baryumoryd. Das antimonsaure Baryumoryd fällt als ein leichter, flockiges, weißes, im Wasser unauslösliches Pulver nieder, wenn man antimonsaures Kaliumoryd durch salzf. Baryumoryd im Wege doppelter Wahlverwandtschaft zersetzt. Es wird von der Carbonsäure nicht, wohl aber von der Salpetersäure zersetzt, und die Bestandtheile desselben sind nach Berzelius

In 100 Gewichtstheilen.

| | | | | |
|---------------------------|---|---------|---|---------|
| 2 Äquiv. Antimonsäure . | = | 4225,80 | » | 68,83 |
| 1 Äquiv. Baryumoryd . | = | 1913,86 | » | 31,17 |
| 1 Äquiv. desselben also . | = | 6139,66 | » | 100,00. |

§. 1564.

6) Antimonoryd mit Calciumoryd. Das antimonsaure Calciumoryd wird durch Zerlegung des antimonsauren Kaliumorydes mittelst salzsaurem Calciumoryd erzeugt, und fällt als ein stark an den Gefäßen haftendes, halb krystallinisches Pulver aus der Auflösung. Es wird durch Salpetersäure zersetzt, und besteht nach Berzelius aus

In 100 Gewichtstheilen.

| | | | | |
|---------------------------|---|---------|---|---------|
| 2 Äquiv. Antimonsäure . | = | 4225,80 | » | 85,68 |
| 1 Äquiv. Calciumoryd . | = | 712,06 | » | 14,32 |
| 1 Äquiv. desselben also . | = | 4937,86 | » | 100,00. |

§. 1565.

7) Antimonsäure mit Ammoniak. Das antimonsaure Ammoniak wird gebildet, wenn man das Antimonsäurehydrat mit tropfbarem Ammoniak kochen läßt. Beim Abdampfen der Auflösung gehet jedoch ein Theil des Ammoniaks wieder davon; und es fällt dann ein weißes unauflösliches Pulver zu Boden, welches saures antimonsaures Ammoniak zu seyn scheint, an der Luft unverändert bleibt, das Lackmuspapier roth färbt, und in einer Retorte erhitzt Ammoniak und Wasser fahren läßt, während die Antimonsäure mit gelber Farbe im Rückstande bleibt. Die Zusammensetzung berechnet Berzelius im neutralen Salze auf

| | | In 100 Gewichtstheilen. | |
|---|------------------------|-------------------------|-----------|
| 1 | Aequiv. Antimonsäure | 2112,90 | » 90,77 |
| 6 | Aequiv. Ammoniak | 1287,42 | » 9,23 |
| 1 | Aequiv. desselben also | 3400,32 | » 100,00. |

§. 1566.

8) Fernere Verbindungen der Antimonsäure. Diese (V. I. S. 399) kommen in der Folge gehörigen Orts insbesondere noch vor.

§. 1567.

2) Antimon mit Phosphor. Das Phosphorantimon wird erzeugt: a) wenn Phosphor mit schmelzendem Antimon, unter Ausschluß der Atmosphäre in Berührung kommt; b) wenn man Antimon mit gleichen Theilen verglaster Phosphorsäure zusammen schmilzt: wobey das Phosphorglas zersetzt, und unter Entweichung des Oxygens (oder auch antimoniqter Säure) das gesuchte Product gebildet wird; c) wenn man gleiche Theile Antimon und verglaste Phosphorsäure mit $\frac{1}{6}$ Th. Kohlenpulver vermischt erhitzt, wobey die Phosphorsäure

durch das Kohlenpulver desoxydirt und der reducirte Phosphor mit dem Antimon verbunden wird.

Daselbe hat eine weiße Farbe und metallischen Glanz; es ist spröde und zeigt im Bruche ein würfeliges krystallinisches Gefüge. Wird es geschmolzen, so entzündet sich dasselbe mit grüner Flamme, und es wird antimonigte Säure verflüchtigt, indem wahrscheinlich auch etwas phosphorig- oder phosphorsaures Antimonoryd entsteht.

§. 1568.

3) Antimon mit Schwefel. Das Schwefelantimon (schwefelhaltiges Antimonium, Spießglanz, roher Spießglanz, und als man das metallische Antimon noch nicht kannte, auch schlechthin Antimonium genannt) kommt natürlich in großer Menge in den sogenannten schwefelhaltigen Spießglanzerzen vor, aus welchen es durch das Ausschmelzen in reinem Zustande gewonnen wird; indem man die rohe Gangart, meistens das Grauspießglanzerz, in kleineren Schmelztiegeln die am Boden durchlöchert sind, oder in großen Schmelzöfen, die unmittelbar über dem Boden (der Sohle) mit einer verstopften Seitenöffnung versehen sind, durch mäßige Erhitzung schmelzen läßt, und dann das flüssige in seitwärts stehende Gefäße leitet. Es kann aber auch künstlich zusammengesetzt werden, wenn man seine Bestandtheile im gehörigen Verhältniß gelinde zusammen schmilzt. Daselbe hat eine blaugraue Farbe, metallischen Glanz, ist sehr spröde und zeigt ein krystallinisches Gewebe, und im Bruche sowohl als auf seiner Oberfläche eine nadelförmige Krystallisation. Das specifische Gewicht desselben ist über 4,000, und das Verhältniß seiner Bestandtheile

| | n. Berzel. ä. U. | | n. Bischof | | | |
|------------------------|------------------|-------|------------|------------|---------|----------|
| Antimon | 1 Äquiv. = | 537,7 | » | 1 Äquiv. = | 1612,90 | |
| Schwefel | 1 Äquiv. = | 200,0 | » | 3 Äquiv. = | 603,48 | |
| 1 Äquiv. desselb. also | | = | 737,7 | » | = | 2215,38. |

In 100 Gewichtstheilen enthält es nach

| | Wenzel | » | Proust | » | Klaproth | » | Bischof | » | Berzelius |
|----------|--------|---|--------|---|----------|---|---------|---|-----------|
| Antimon | 77,05 | » | 74,1 | » | 78,3 | » | 72,772 | » | 72,83 |
| Schwefel | 22,95 | » | 25,9 | » | 19,7 | » | 27,228 | » | 27,17 |
| | 100,00 | » | 100,0 | » | 98,0 | » | 100,000 | » | 100,00. |

An der Luft ist es unveränderlich, und eben so auch in der Hitze, wenn der Zutritt der Luft abgeschnitten ist. Es wird dagegen zerlegt: a) wenn es gelinde an der Luft erhitzt wird, wobey schwefeligte Säure davon gehet, während Antimonoryd, oder, wenn die Hitze stärker war, antimonierte Säure im Rückstande bleibt; b) durch Erhitzung mit Salpetersäure, wobey diese zerlegt, und, unter Entwicklung von Azotorydgas, Schwefel- und Antimonsäure gebildet wird (in der Kälte wirkt die Salpetersäure auf solche Art ein, daß nur das Antimon oxydirt, der Schwefel aber ausgeschieden wird, zu welchem jedoch bald auch das Antimonoryd niederschlägt); c) wenn man es mit Salzsäure kocht, wobey, unter Wasserzersetzung, salzsaures Antimonoryd entsteht, und Schwefelhydrogen entweicht (welcher Erfolg mit Königswasser noch rascher von statten gehet, doch mit dem Unterschiede, daß weniger Schwefelhydrogen entbunden wird); d) wenn es in gepulvertem Zustande in oxydirt-salzsaures Gas gebracht wird, wobey es sich sogleich entzündet und zu salzsaurem Antimonoryd und schwefeligter Säure verbrennet; e) wenn man es mit Salpeter verpuffen läßt, wobey schwefelsaures und antimonsaures Kaliumoryd, und nach Verhältniß der Salpetermenge wohl auch antimonierte Säure entsteht (§. 1548); f) wenn es mit Kalium-, Natrium-, Baryum-, Strontium- oder Calciumoryd geglüht wird, wobey diese Alkalien mit demselben schwefelleberartige Verbindungen bilden (§. 1569); g) durch Kochen mit Kaliumorydlauge (§. 1542); h) durch Glühen mit einigen Metallen, als: Eisen, Kupfer, Zinn u. s. w., wobey diese in Schwefel-

metalle übergehen und Antimon ausscheiden, welches aber dagegen wieder einen Theil jener Metalle mit sich vereinigt.

Das Schwefelantimon ist derjenige Körper, aus welchem alle Antimonpräparate gezogen werden; auch bedient man sich desselben häufig zur Scheidung des Goldes von andern Metallen. Für diesen letztern Zweck wird das mit andern Metallen verunreinigte Gold mit Antimon gemischt erhitzt; wobey die unedeln Metalle zu Schwefelmetallen werden, das dadurch frey werdende Antimon aber mit dem Golde verbunden wird, und letzteres dann durch heftige Erhitzung mit Salpeter, welcher das Antimon oxydirt, auch von diesem gereinigt werden kann.

Das Schwefelantimon ist auch fähig mit andern gleichhoch zusammengesetzten Körpern höhere Zusammensetzungen zu bilden, wie uns folgende Beyspiele lehren.

S. 1569.

aaa) Schwefelantimon mit Schwefelkalium. Die reine Verbindung aus beyden ist noch nicht gehörig untersucht; im unreinen Zustande, d. ist, mit andern Nebenproducten vermischt, kennet man sie aber unter dem Nahmen Spießglanzleber (Spießglanzschwefelkali), zu deren Bereitung viele Vorschriften, und vorzüglich die zwey folgenden gegeben wurden. a) Gleiche Theile pulverisirtes Schwefelantimon und bas. carbonsaures Kaliumoxyd werden mit einander sorgfältig gemischt, in einem geräumigen Ziegel eingestampft und zugedeckt, allmählich bis zum Glühen des Ziegels erhitzt, und unter wiederholtem (aber zur Abhaltung der Luft möglichst schnellem) Umrühren eine Viertelstunde hindurch geschmolzen, und in einen eisernen Topf ausgegossen. b) Man verpuffet gleiche Theile salpetersaures Kaliumoxyd und Schwefelantimon, schmilzt die Mischung bis zum dünnen Flusse, und stellet

sie zum Abkühlen hin; worauf man das gesuchte Product im untern Raume des Tiegels als eine braune Masse findet, und von der darauf liegenden grauen Schlacke mechanisch trennt. — Es ist jedoch leicht einzusehen, daß die auf diesen beyden Wegen bereiteten Präparate mit Unrecht eine gleiche Benennung haben, da sie bey der großen Verschiedenheit der Bereitungsart sich nothwendig auch in den Verhältnissen ihrer Bestandtheile von einander unterscheiden müssen.

Die nach a bereitete (eigentliche) Spießganzleber ist nämlich als eine Mischung von Schwefelantimon mit Überschuß des letztern, und Kalischwefelleber (B. III. S. 914), also Schwefelkalium, schwefels. Kaliumoxyd und Schwefelorydul = Kaliumoxydul anzusehen. Sie entstehet dadurch, daß das Kaliumoxyd, indem es seine Carbonsäure fahren läßt, dem Schwefelantimon einen Theil des Schwefels entziehet und damit Kalischwefelleber bildet, die dann mit dem Schwefelantimon mit Überschuß des Antimons zur Spießganzleber zusammen schmilzt. — Diese erscheint hierauf als eine rothbraune Masse, welche sich aber selbst in trockener Luft auf der Oberfläche bald grün färbt. Im trockenen Zustande ist sie geruchlos, ziehet aber in feuchter Luft bald Wasser an, und erhält dann, weil Schwefelhydrogen entstehet, den ekelhaften Geruch von faulen Eiern. Ihr Geschmack ist scharf und schwefelartig, und sie gehöret zu den heftigsten Brechmitteln. Mit heißem Wasser behandelt, wird sie größtentheils aufgelöst und erleidet, mit dem Wasser zugleich, eine sehr complicirte Zersetzung. Die in der Mischung enthaltene Kalischwefelleber zerfällt, nämlich (B. II. S. 797) in schwefelsaures Kaliumoxyd, Schwefelhydrogen-Kaliumoxyd und Schwefeloryd-Kaliumoxyd; die Bestandtheile von dem größten Theile des Schwefelantimons hingegen verbinden sich wechselsweise mit den Bestandtheilen des Wassers, und bilden Schwefelhydrogen-Antimonoryd,

welches durch Mitwirkung des Schwefelhydrogen-Kaliumoxydes in dem heißen Wasser ebenfalls aufgelöst bleibt; ein kleiner Rest des Schwefelantimons endlich wird mit etwas Antimonoryd (welches vielleicht durch Wasserzersetzung aus dem überschüssigen Antimon erzeugt wurde) verbunden, als Spießglanzsaffran (S. 1574) in Form eines unauflösliehen Rückstandes ausgeschieden. Wird die klare Flüssigkeit, welche nunmehr nur die übrigen der vorerwähnten Bestandtheile enthält, bey Seite gesetzt, so fällt während dem Erkalten ein großer Theil des Schwefelhydrogen-Antimonorydes (S. 1542), welcher nur in der heißen Flüssigkeit aufgelöst bleiben konnte, zu Boden, und die neuerdings filtrirte Flüssigkeit enthält dann zwar immer noch dieselben Bestandtheile, aber in einem sehr veränderten Verhältnisse. Sie gibt, durch Säuren niedergeschlagen, den sogenannten Goldschwefel (S. 1544), während das mit diesen Säuren erzeugte Kaliumoxydsalz und das anfangs schon in der Spießglanzleber vorfindig gewesene schwefelsaure Kaliumoxyd in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt.

Das nach b bereitete Präparat hingegen entsteht auf folgende Art. Das salpetersaure Kaliumoxyd und ein Theil des Schwefelantimons (denn die Quantität des salpetersauren Kaliumoxydes reicht nicht hin, das ganze Schwefelantimon zu zerlegen) zersetzen sich gegenseitig, indem die Salpetersäure, unter Entweichung von Azot und Azotoxydgas, das Antimon und einen Theil des Schwefels oxydirt, das Kaliumoxyd aber theils mit dem Schwefel zu Kalischwefelleber (wie oben bey a), theils mit der eben entstandenen Schwefelsäure zu schwefelsaurem Kaliumoxyd, das erzeugte Antimonoryd hingegen mit dem größten Theile des noch übrigen Schwefelantimons, wovon nur ein kleiner Antheil unverändert in der Mischung bleibt, zu Spießglanzsaffran (S. 1574) v. reiniget wird. — Es ist leicht einzusehen, daß also hier, da vorher das salpetersaure Kaliumoxyd, durch

die Drydation des brennbaren Schwefelantimons, zerseht werden muß, und nur dann erst das eben ausgeschiedene Kaliumoxyd mit dem Reste des Schwefelantimons die unter a erwähnte Verbindung erzeugen kann, im Ganzen auch viel weniger sogenannte Spießglanzleber gebildet, und dagegen eine weit größere Menge Spießglanzsaffran erzeugt werden muß. Daher ist denn auch das Product, wenn es von der darauf liegenden Schlacke, die größtentheils schwefelsaures Kaliumoxyd, und nur wenig Spießglanzleber enthält, geschieden wird, eben weil es gleichfalls nur wenig Spießglanzleber, und dagegen viel bereits gebildeten Spießglanzsaffran (S. 1574) enthält, in seinen Eigenschaften von der früher (a) erwähnten Spießglanzleber merklich verschieden. Dasselbe bleibt nämlich an der Luft trocken, woher es auch die Benennung trocken bleibende Spießglanzleber erhalten hat. Mit Wasser gekocht, gibt es übrigens dieselben Producte, wie das nach a bereitete Präparat; nur hinterläßt es, aus begreiflichen Ursachen, eine viel größere Menge sogenannten Spießglanzsaffran (S. 1574); welcher aber, wie dessen rothbraune Farbe zeigt, durch die Zerlegung des noch vorhandenen Schwefelantimons, immer auch noch etwas Schwefelhydrogen-Antimonoxyd enthält.

§. 1570.

bbb) Schwefelantimon mit Schwefelsodium. Da sich das Schwefelantimon zum Schwefelsodium, wie zum Schwefelkalium (S. 1569) verhält, so gilt alles was von diesem (S. 1569) gesagt worden ist, auch von jenem; nur mit dem Unterschiede, daß alle dort erwähnten Verbindungen statt des Kaliumoxydes das Natriumoxyd enthalten.

§. 1571.

ccc) Schwefelantimon mit Schwefelcalcium. Eine der im Vorigen (S. 1569) beschriebenen Spießglanzleber ganz ähnliche,

jedoch, an die Stelle des Kaliumoxydes, Calciumoxyd enthaltende, Verbindung ist die kalkhaltige Spießglanzleber (Hoffmanns Spießglanzleber mit Kalk), die auf gleiche Weise wie die kalihaltige (S. 1569) bereitet wird, wenn man 4 Th. Schwefelantimon, 3 Th. Schwefel und 10 Th. gebrannte Austerschalen, oder 16 Th. geschlämmte Kreide, 4 Th. Schwefelantimon und 4 Th. Schwefel, mit einander gemischt in einem Tiegel feststampfet, und überdem noch durch eine Decke von Kreide den Zugang der Atmosphäre abschneidet, den Tiegel dann durch allmähliche Steigerung der Temperatur bis zum Rothglühen erhitzt, und durch eine oder zwey Stunden bey diesem Hitzegrade glühen läßt. Hier verbindet sich zuerst das Calciumoxyd mit dem Schwefel zur Kalkschwefelleber (B. III. S. 1184), die dann mit dem Schwefelantimon vereinigt das gesuchte Product darstellt; welches als eine schokoladebraune Masse erscheint, einen schwefelhaltig kalkartigen Geschmack, und im trockenen Zustande keinen, befeuchtet aber den Geruch von faulen Eyer besitzt.

Mit Wasser behandelt wird diese Verbindung, wie die analoge mit Kaliumoxyd (S. 1569) zersetzt, indem, während nur wenig braunes Pulver im Rückstande bleibt, Schwefelhydrogen-Antimonoxyd, Schwefelhydrogen-Calciumoxyd, und Schwefeloxyd-Calciumoxyd in die gelbe Auflösung übergeht, die, mit Säuren gefällt, Goldschwefel (S. 1544) gibt u. s. w.

S. 1572,

ddd) Schwefelantimon mit Antimonoxyd. Das Schwefelantimon verbindet sich in mehreren Verhältnissen mit dem Antimonoxyd, und obwohl zur Zeit noch das äquivalente Mischungsverhältniß zwischen beyden nicht mit Gewißheit ausgemittelt werden konnte, so kennen wir dennoch bereits zwey Verbindungen dieser Art, in welchen, bey gleichförmiger Be-

arbeitung, die Mischungsverhältnisse ziemlich constant sind, und welche gewöhnlich Spießglanzglas und Spießglanzsaffran genannt werden.

J. 1573.

Das Spießglanzglas (Schwefelantimon = Antimonoryd im Max. des Schwefelantimons) wird erzeugt: a) wenn man 1 Th. Schwefelantimon mit 8 Th. Antimonoryd im bedeckten Tiegel erhitzt, und nachdem die Mischung in einigen Minuten zum gleichförmigen Flusse geschmolzen ist, auf eine Marmor- oder Kupferplatte ausgießt; b) wenn man Antimonoryd, antimonigte Säure oder Antimonsäure mit einer dem verschiedenen Drydationszustande angemessenen Menge Schwefels erhitzt, woben diese Dryde zum Theil durch einen Theil des Schwefels, welcher als schwefelige Säure davon gehet, desoxydirt werden, das reducirte Antimon aber mit einem andern Theil des Schwefels zum Schwefelantimon, und dieses endlich mit dem noch rückständigen unzersehten Dryde zum Spießglanzglase verbunden wird; c) wenn man pulverisirtes Schwefelantimon zuerst unter beständigem Umrühren so lange gelinde röstet, bis ein Theil desselben durch Einwirkung der Luft zerseht und der Schwefel als schwefelige Säure verflüchtiget, das Antimon aber oxydirt worden ist, und hernach das Feuer so lange verstärkt, bis dieses Dryd mit dem noch rückständigen Schwefelantimon zum glasartigen Körper schmilzt; d) wenn man 2 Th. pulverisirtes Schwefelantimon mit 1 Th. Kohlenpulver gemischt auf einem flachen irdenen Rößscherben, nur dünn über einander liegend, bey allmählich gesteigerter Hitze, so lange röstet, bis die Kohle und 1 Th. des Schwefels fortgetrieben, dagegen aber Antimonoryd gebildet und mit dem übrigen Schwefelantimon zu einem grauen Pulver (welches ehemahls Calx antimonii grysea, grauer Spieß-

glanzfalk genannt wurde) vereinigt wird, welches hierauf in einen bereits glühenden Ziegel eingetragen, wohl zuge-
deckt, geschmolzen und auf eine erwärmte Marmor- oder
Kupferplatte ausgegossen wird.

Dieses Präparat erscheint nach dem Erkalten als ein
bräunlichrothes, in dünnen Lagen schön hyacinthrothes,
durchsichtiges Glas. Es bestehet in 100 Gewichtstheilen aus

| | n. Proust: | n. Bergmann |
|---------------------------|------------|----------------------|
| Schwefelantimon | 11,111 | Antimon 80 |
| Antimonoryd | 88,889 | Orygen 16 |
| | 100,000. | Schwefel 4 |
| | | 100. |

Doch kann dieses Verhältniß auch sehr abweichend gefunden
werden, wenn nicht höchst sorgfältig bey der Operation ver-
fahren wird, oder wenn ungleiche Materialien dabey ver-
wendet werden; in welchem Falle dann auch die Farbe des
Präparats einigermassen dem Wechsel unterworfen ist und
bald mehr bald weniger ins Braune ziehet. Auch enthält
dasselbe, da es im geschmolzenen Zustande ein gutes Auf-
lösmittel für Metalloxyde ist, und eben darum auch auf die
Schmelztiegel wirkt, gewöhnlich etwas Siliciumoxyd.

Dasselbe wird, da es aus Schwefelantimon und An-
timonoryd zusammengesetzt ist, wie diese beyden Präparate
zerseht. Daher verliert es bey wiederholter Schmelzung
das Verhältniß seiner Bestandtheile, indem ein Theil des
Antimons zu antimoniger Säure oxydirt und in Gestalt ei-
nes weißen Rauches verflüchtigt wird, während auch schwe-
feligte Säure entweicht u. s. w. Daher wird es auch von
Säuren unter Entbindung von Schwefelhydrogen aufgelöst
u. s. w. (S. 1568).

In der Medizin bedient man sich desselben zur Bereit-
ung brechenenerregender Arzneyen. In den Künsten dient es
vorzüglich als färbender Zusatz bey der Vereitung der Glas-
flüsse (B. III. S. 1443).

§. 1574.

Der Spießglangsafran (Metallsaffran, Schwefelantimon-Antimonoxyd im Min. des Schwefelantimons) wird erzeugt: a) wenn 1 Th. Schwefelantimon mit 3 — 4 Theilen Antimonoxyd zusammen schmilzt; b) wenn man Antimonoxyd, antimonigte Säure oder Antimonensäure mit der angemessenen Menge Schwefels anhaltend erhitzt, wobey diese Verbindung auf demselben Wege gebildet wird, wie die gleiche mit dem Maximum des Schwefelantimons (S. 1563, b); c) wenn man die sogenannte Spießglangleber in Wasser auflöst, wobey dasselbe als unauflöslicher Rückstand unter den Producten der Zerlegung gefunden wird (S. 1569); oder besser noch; d) wenn man gleiche Theile Salpeter und Schwefelantimon unter einander mischet und mit einer glühenden Kohle entzündet, den pulverisirten Rückstand aber sorgfältig ausfühet, wobey die Bildung auf die bey der Spießglangleber erwähnte Art Statt findet (S. 1569, b).

Dieses Präparat stellet sich, nach Verschiedenheit der Bereitungsart entweder als eine zusammenhängende undurchsichtige Masse, oder als ein Pulver von gelblichbrauner Farbe dar, welches, nach Proust, in 100 Gewichtstheilen Schwefelantimon

Antimonoxyd

100

enthält. Übrigens gilt von demselben was von der analogen Verbindung mit dem Min. des Schwefelantimons (S. 1573) angezeigt ist; denn es wechselt wie diese, nach Verhältnis seiner Bestandtheile, in der Farbe, wird wie diese zersezt, und findet eine gleiche Anwendung.

§. 1575.

4) Antimon mit Kalium. Als Gay-Lussac 1 Th. Kalium mit seinem vierfachen Volumen Antimon-

pulver erhitzte, so verbanden sich beide sehr bald unter Feuerentwicklung (die ohne Zweifel in der Anwesenheit von etwas oxydirtem Antimon, welches sein Oxygen an einen Theil des Kaliums abgeben konnte, ihren Grund hatte). Die sehr spröde und im Bruche feinkörnige Masse war leicht schmelzbar, hatte eine beynahe zinnweiße Farbe, oxydirte sich bald an der Luft, und wurde durch Wasser schnell, und noch rascher wenn dieses Säuren enthielt, unter Entbindung von Hydrogengas zersetzt.

§. 1576.

5) Antimon mit Natrium. Die Verbindung aus beyden wird wie vorige erzeugt. Sie ist sehr spröde im Bruche, beynahe dem Glockenmetalle ähnlich, und wird wie die vorhin angeführte Verbindung mit Kalium (§. 1575) zersetzt.

§. 1577.

6) Antimon mit Arsenik. Durch Zusammenschmelzen von 7 Th. Antimon mit 1 Th. Arsenik wird eine Mischung gebildet, welche sehr hart, spröde und leichtflüssig ist.

§. 1578.

7) Fernere Verbindungen des Antimons. Die Verbindungen, die es mit Metallen eingetht (B. I. S. 236), kommen in der Folge gehörigen Orts insbesondere noch vor.

§. 1579.

B) Darstellung des Antimons.

Man gewinnt das Antimon gewöhnlich aus dem natürlich vorkommenden Schwefelantimon, und zwar auf folgenden Wegen: a) wenn man das Schwefelantimon

gröblich gepulvert unter fleißigem Umrühren so lange röstet, bis der größte Theil des Schwefels verflüchtigt worden ist, die rückständige Mischung aus wenig Schwefelantimon und viel Antimonsuboxyd aber gegen 1 Th., mit $1\frac{1}{2}$ Th. Weinstein in gemischt in einem Schmelztiegel bey angemessener Hitze zusammen schmilzt, und dann in einen eisernen Gießbuckel ausgießet. (Hierbey wird durch das Carbon der zersetzten Weinsäure das Antimonoxyd desoxydirt, und, während das metallische Antimon durch seine Schwere zu Boden sinket, aus dem Kaliumoxyd und noch rückständigen Schwefelantimon Spießganzleber (S. 1569) gebildet, die in Gestalt einer Schlacke auf dem Metalle liegt, und mechanisch abzusondern ist.); b) wenn man 8 Th. Schwefelantimon mit 6 Th. Weinstein glühet, und, nach gänzlicher Zersetzung des Weinstains, 3 Th. salpetersaures Kaliumoxyd hinzusetzet, und das Ganze bis zum Schmelzen im Feuer behandelt u. s. w.; wobey ebenfalls Spießganzleber gebildet und Antimon ausgeschieden wird; besser: c) wenn man in einem geräumigen hessischen Ziegel 2 Th. reine Eisenfeile (oder kleine eiserne Nägel) bis zum Weißglühen erhitzt, dann 1 Th. gepulvertes Schwefelantimon hinzusetzet, und die Mischung bis zum vollkommenen Flusse schmilzt. (Bey diesem Verfahren ziehet das Eisen den Schwefel an sich und bildet Schwefeleisen, während das metallische Antimon, welches, obwohl es kein Eisen enthalten durfte, vormahls eisenhaltiger Spießganzkönig genannt wurde, am Boden des Schmelztiegels abgelagert wird. Sollte sich finden, daß das Metall mit Eisen verunreiniget sey, so wird dieses durch wiederholte Schmelzung mit $\frac{1}{8}$ bis $\frac{1}{4}$ Schwefelantimon beseitiget; auch kann man dasselbe, um es von den Schlacken und von einem kleinen Hinterhalt von Schwefel zu reinigen, mit $\frac{1}{8}$ bis $\frac{1}{10}$ salpetersaurem Kaliumoxyd neuerdings umschmelzen.) Am reinsten endlich verschaffet man sich das

Antimonmetall für chemische Zwecke: d) wenn man das nach andern Methoden ausgeschiedene Antimon in salpetrigerer oxydirter Salzsäure auflöst, dann durch Verdünnung mit Wasser präcipitirt (S. 1534) und den erhaltenen Niederschlag mit dem doppelten Gewicht Weinstein in einem Ziegel zusammen schmilzt, damit durch das Carbon der zerstörten Weinsäure die Desoxydation des Metalls erfolge.

S. 1580.

C) Prüfung der Reinheit des Antimons.

Das Antimon kann mit Eisen, Bley oder Kupfer verunreinigt seyn, was schon in technischer, noch mehr aber in medizinischer, Beziehung sehr wohl zu beachten ist.

Beygemischtes Eisen entdeckt sich, wenn man 1 Th. des zu untersuchenden Antimons mit 3 Th. reinem salpetersaurem Kaliumoxyd verpuffen läßt, und den dadurch oxydirten Rückstand sorgfältig auswäscht. War das Antimon rein vom Eisen, so wird dieser vollkommen weiß erscheinen, und damit digerirte Salzsäure wird mit Carbonazot = Eisenoxydul = Kaliumoxyd (blaus. Eisenkali) keinen bedeutenden Niederschlag geben.

Die Verunreinigung mit Bley verräth sich, wenn man einen Theil des Metalls mit Salpetersäure oxydirt (S. 1559), den erhaltenen wohl ausgewaschenen Rückstand aber mit Kaliumoxyd sättiget, und die Mischung mit einer Auflösung des schwefelsauren Natriumoxydes versetzt, welche keinen weißen Niederschlag (schwefels. Bleyoxyd) verursachen darf.

Die Beymischung des Kupfers endlich entdeckt sich auf demselben Wege, wenn man zuletzt, an die Stelle des schwefelsauren Natriumoxydes, Carbonazot-Eisenoxydul = Kaliumoxyd (blaus. Eisenkali) hinzusetzt, durch einen braunen Niederschlag.

§. 1581.

D) Anwendung des Antimons.

Man bedient sich dieses Körpers häufig als Zusatz zu andern Metallen, um denselben mehr Härte und Sprödigkeit zu ertheilen, wie gehörigen Orts noch vorkommen wird. Auch werden mehrere Verbindungen desselben als sehr wirksame Arzneyen verwendet. Schade nur, daß die meisten dieser Präparate, wie z. B. der Mineralkermes (§. 1542) und Goldschwefel (§. 1544) so schwer von immer gleicher Qualität zu erzeugen sind; was doch bey der großen Wirksamkeit derselben höchst wünschenswerth wäre.

§. 1582.

E) Allgemeine Bemerkungen über das Antimon.

Das Antimon findet sich nur selten im gediegenen Zustande mit Metallen, und noch seltener als Dryd mit dem Schwefelhydrogen verbunden (im faserigen Rothspießglanzerze), und als antimonigte Säure (im Spießglanzocher und Weißspießglanzerze), dagegen aber sehr häufig mit Schwefel verbunden als Schwefelantimon in der Natur vor. Es ist eines von jenen Metallen, die am meisten bearbeitet worden sind; weil es einerseits frühzeitig schon den Ruf eines allgemeinen Arzneymittels erlangte, und andererseits die Alchemisten oder Adepten lange Zeit hindurch in demselben ihren aller Stoffe Stoff (die prima materia) suchten. Doch ging man bey den unzähligen damit vorgenommenen Versuchen so planlos zu Werke, daß nicht nur für die Wissenschaft weniger Gewinn hervorging, als erreichbar gewesen wäre, sondern auch die Adepten mehr als ein Jahrhundert hindurch von ihrer Thorheit nicht geheilt wurden, und die Meinungen der Ärzte über die medizinischen Wirkungen des Antimons noch am Anfange des 17^{ten} Jahrhunderts so getheilt waren, daß der Gebrauch

der Antimonialmittel in Frankreich, auf Ansuchen der medizinischen Facultät, durch eine Parlamentsacte förmlich verbothen, und (1609) ein berühmter Arzt und Chemiker, Paumier von Caen, welcher gegen dieses Verboth gesündigt hatte, seiner Würden entsetzt werden mußte. — Daß die früher erwähnten Ansichten Davy's über die Zusammensetzung aller Metalle (B. III. S. 1003) auch auf das Antimon ausgedehnt werden können, bedarf wohl kaum der Erwähnung ¹⁾.

1) Literatur. Basili Valentini, *Currus triumphalis Antimonii*. Nürnberg, 1776. — Bergmann, *de antimonialibus sulphuratis*, in *Opusc.* Th. 3. S. 146. — *Annal. de chim.* T. XXXII. p. 257. — *Noues allgem. Journ. d. Chemie.* Von A. F. Gehlen. B. V. S. 543. — *Journ. f. Chemie u. Phys.* Von A. F. Gehlen. B. III. S. 459. — *Gilberts Annalen.* B. XXV. S. 186. — *Schweiggers Journ. f. Chem. u. Phys.* B. VI. S. 144.

Acht und zwanzigste Unterabtheilung.

Z i n n .

§. 1583.

Das Zinn ist ein eigenthümliches Metall, welches im höchsten Alterthum schon bekannt seyn mußte, da es bereits von den Phönicern aus Hispanien und Britannien bezogen, und da es zu Moses Zeiten sogar verarbeitet wurde; doch untersuchten dasselbe nur in der neueren Zeit die Chemiker näher, und unter diesen vorzüglich Proust, und ganz neuerlich Thomson, John Davy, Chaudet und Berzelius. — Im isolirten Zustande (als Uräoid nämlich) erscheint dasselbe als ein fester Körper von bläulichweißer Farbe. Es besißt viel Glanz, wenn es nicht angelauten ist. Seine Härte ist gering, da es von dem Messer leicht angegriffen wird; dennoch ist es auch spröde genug, um beym Biegen, oder mit den Zähnen gequetscht, ein eigenthümliches Knirschen (das Knirschen oder Geschrey des Zinn's) zu verursachen, und endlich, wenn es oft hin und her gebogen wird, mit hakigem Bruche entzwey zu brechen. Die Dehnbarkeit desselben ist nicht unbedeutend, da es sich unter dem Hammer und zwischen Walzwerken zu dünnen Blättern strecken läßt, die unter dem Nahmen Staniol bekannt sind, und, wenn sie so dünn sind, daß ihr Durchmesser weniger als 0,001 eines Zolles beträgt, wohl auch unechtes Silber oder Schlag Silber genannt werden. Viel geringer ist dagegen die Zähigkeit dieses Metalles, da ein aus demselben gezogener Draht von 0,1 Zoll Durch-

messer mit $49\frac{1}{2}$ Pfund Gewicht schon zerreiſet, und ſehr feine Drähte daraus ſich gar nicht ziehen laſſen. Eben ſo unbedeutend iſt auch ſeine Elaſticität, daher es denn auch wenig Klang bewirkt, wenn es geſchlagen wird. Es hat einen ſchwachen unangenehmen metalliſchen Geſchmack, und zeigt nur wenn es gerieben oder erhitzt wird, einen eigenthümlichen Geruch. Das ſpec. Gewicht deſſelben iſt im rohen Zuſtande = 7,291, und wenn es gehämmert wurde, = 7,299 bis 7,475 gefunden worden. In erhöhter Temperatur ſchmilzt es noch vor dem Glühen bey $+ 257^{\circ}$ C., und verflüchtigt ſich erſt in der Weißglühhiße. Wird geſchmolzenes Zinn langſam erkältet, ſo kryſtalliſirt es in rhomboidalen Stücken, die aus mehreren der Länge nach vereinigten Nadeln zu beſtehen ſcheinen. An der Luft verliert es bald ſeinen Glanz, indem es durch das aus der Atmoſphäre angezogene Orygen mit einem äußerſt dünnen Häutchen von grauem Oryd überzogen wird, welches dann die fernere Einwirkung der Luft bey gemeiner Temperatur gänzlich verhindert. Wird aber geſchmolzenes Zinn zugleich der Hiße und der Einwirkung der Luft ausgeſetzt, ſo gehet die Oxydation an der flüſſigen Oberfläche viel ſchneller von ſtatten, ſo daß man, wenn die oxydirte Lage immer abgezogen wird, endlich das ganze Metall in Oryd umwandeln kann. Seine Verwandtſchaft zum Orygen iſt überhaupt groß genug, um, wenn es in dünnen Blättchen (Staniol) an ein brennendes Licht gehalten wird, entzündet, und mit ſchwachem Licht verbrannt werden zu können. Das Waſſer zerſetzt es in der gemeinen Temperatur nicht, wohl aber in der Weißglühhiße.

§. 1584.

A) Verbindungen des Zinnes.

Im zweyten Grade der chemiſchen Anziehung tritt es mit vielen andern Metallen und Metallmüchungen in ge-

genfettige Auflösung, wenn es durch höhere Temperatur geschmolzen wird. — An energisch-chemischen Verbindungen des Zinn's hingegen sind bereits die folgenden aufgefunden, wobey sich daselbe als chemisches Äquivalent (das Drygen = 100) (n. Berzel. Angabe) = 735,295, oder (n. Bischof) = 1470,59 verhält.

J. 1585.

1) Zinn mit Drygen. Nach den bisherigen Erfahrungen kann man drey Oxydationsstufen des Zinn's annehmen, und sie, nach ihren Eigenschaften, Zinnorydul, Zinnoryd und Zinn säure nennen. Die Zusammensetzung desselben wird folgendermaßen angezeigt:

| | Zinn | | Drygen | | Äquiv. d. Mischung | |
|------------------|--|------------------|--------|--|--------------------|--|
| Zinnorydul . . . | { (n. Berzelius) 1 Äquiv. (= 735,3) + 1 | { Äquiv. (= 100) | | | = 835,3 | |
| | { (n. Bischof) 1 Äquiv. (= 1470,59) + 2 | { Äquiv. (= 200) | | | = 1670,59 | |
| Zinnoryd . . . | { (n. Berzelius) 1 Äquiv. (= 735,3) + 1½ | { Äquiv. (= 150) | | | = 885,3 | |
| | { (n. Bischof) 1 Äquiv. (= 1470,59) + 3 | { Äquiv. (= 300) | | | = 1770,59 | |
| Zinn säure . . . | { (n. Berzelius) 1 Äquiv. (= 735,3) + 2 | { Äquiv. (= 200) | | | = 935,3 | |
| | { (n. Bischof) 1 Äquiv. (= 1470,59) + 4 | { Äquiv. (= 400) | | | = 1870,59 | |

In 100 Gewichtstheilen enthält es

| | Im Drydul | | Im Dryd | | In der Säure | |
|--------------|-----------|-----------|---------|---------|--------------|----------|
| n. Probst | Ö. Luft. | J. Davy | Probst | Berzel. | Probst | J. Davy |
| Zinn . . . | 87,13 | » 88,11 | » 80 | » 83,1 | » 72 | » 78,34 |
| Drygen 12,87 | » 11,89 | » 11,99 | » 20 | » 16,9 | » 28 | » 21,66 |
| 100,00 | » 100,00 | » 100,000 | » 100 | » 100,0 | » 100 | » 100,00 |

Doch halten viele Chemiker dafür, daß es nur zwey Oxydationsstufen gebe, die nämlich, welche hier als Zinnorydul und Zinnsäure vorkommen, und daß das vorerwähnte Zinnoryd mit der Zinnsäure eine und dieselbe Substanz sey. Wir geben aber diese beyden letztern hier dennoch getrennt, und zwar in der wohlbegründeten Voraussetzung, daß es zu jeder Zeit leicht seyn wird, dasjenige, was über das Zinnoryd und die Zinnsäure gesagt ist, in eines zu vereinigen, wenn sich die Ansicht von nur zwey Oxydationsstufen bestätigen sollte.

§. 1586.

a) Das Zinnorydul (Zinnprotoryd, grauweißes Zinnorydul), als die erste Oxydationsstufe des Zinnes, erhält man: wenn das Zinnorydulhydrat (§. 1588) unter Abhaltung der Luft so lange gelinde erhitzt wird, bis das Hydratwasser entweicht, oder auch wenn man das Hydrat eine Zeit lang in siedendem Wasser hält, welches denselben Erfolg bewirkt. Es erscheint dann als ein grauweißes Pulver, welches einen schwachen metallischen Glanz und keinen Geschmack besitzt, und sowohl in Alkalien als in Säuren auflöslich ist. An der Luft erhitzt entzündet sich dasselbe und brennet wie Zunder, indem es in Zinnoryd übergeht. —

Es wird zerlegt: a) durch Kohle, wenn es mit derselben erhitzt wird, wobey Carbonsäure oder Carbonorydgas entweicht, und metallisches Zinn im Rückstande bleibt; b) durch Schwefel, in der Hitze, wobey schwefelige Säure entweicht und Schwefelzinn zurück bleibt; c) durch Kalium, welches dasselbe schon bey schwacher Hitze zum Metall reducirt, indem es selbst unter Feuerentwicklung oxydirt wird; d) durch Kaliumorydlauge, wenn es mit derselben gekocht wird, wobey das Orydul in metalli-

sches Zinn und Zinnsäure zerfällt, und letztere zugleich mit dem Kaliumoxyd verbunden wird.

§. 1587.

aa) Verbindungen des Zinnoryduls. Das Zinnorydul gehet mit gleichhoch zusammengesetzten Körpern höhere Verbindungen ein. Diejenigen unter denselben, welche Dryde, und vorzüglich Säuren enthalten, d. i. die Zinnorydulsalze, besitzen einen unangenehmen metallischen Geschmack, sind meistens farbenlos, und nur zum Theil krystallisirbar. Durch die Einwirkung der Atmosphäre werden sie zersezt, indem ihre Auflösungen Oxygen absorbiren, und dadurch entweder Zinnoryd oder Zinnorydsalze fallen lassen. Mit oxydirter Salzsäure oder schwefeliger Säure werden sie dergestalt zersezt, daß Zinnorydsalze entstehen, und im ersten Falle gemeine Salzsäure gebildet, im zweyten hingegen Schwefel niedergeschlagen wird. Schwefelhydrogen und Schwefelhydrogensalze schlagen daraus Schwefelhydrogen-Zinnorydul mit schocoladebrauner Farbe nieder. Durch reine und carbonsaure Alkalien, so auch durch Carbonazot-Eisenorydul-Kaliumoxyd (blausaures Eisenkali), und dieser Niederschlag, welcher Zinnorydulhydrat ist, wird von einem Uebermaße der Alkalien wieder aufgelöst. Bley und Zink in die Auflösungen dieser Salze gebracht, schlagen daraus reines Zinn in Gestalt von Metallvegetationen nieder. Auch werden sie von vielen organischen Stoffen, vorzüglich von Pigmenten zersezt, indem diese, durch eine oft sehr starke Verwandtschaft, das Zinnorydul (vielleicht als basisches Salz, vielleicht auch als Dryd) binden, und eben dadurch als vorzügliche Basen (oder Weizen) in der Färbekunst anwendbar sind. Wir kennen von diesen Verbindungen überhaupt folgende.

§. 1588.

1) Zinnorydul mit Wasser. Das Zinnorydulhydrat fällt allemahl als ein blendendweißes Pulver nieder, wenn Zinnorydulsalze durch im Uebermaß zugesetztes bas. carbonsaures Kaliumoxyd, oder überhaupt durch Alkalien zersezt werden. Die quantitativen Verhältnisse seiner Bestandtheile sind nach Berzelius (n. Ang.)

| | | |
|-----------------------------------|---|---------|
| 1 Äquiv. Zinnorydul | = | 1670,58 |
| 2 Äquiv. Wasser | = | 224,91 |
| <hr/> | | |
| 1 Äquiv. desselben also | = | 1895,49 |

In 100. Gewichtstheilen enthält es

| | n. Proust | n. Berzelius |
|----------------------|-----------|--------------|
| Zinnorydul | 95 | 88,14 |
| Wasser | 5 | 11,86 |
| | 100 | 100,00. |

Daselbe wird schon in gelinder Hitze (und selbst durch Kochen mit Wasser) zersezt; indem es das Hydratwasser fahren läßt, und in ein dichteres Pulver, welches Zinnorydul ist, zusammengezogen wird, oder, bey etwas mehr Hitze und unter dem Einflusse der Atmosphäre wohl auch zum Theil in ein höheres Dryd übergeht.

§. 1589.

2) Zinnorydul mit Salpetersäure. Das salpeters. Zinnorydul kann durch Behandlung des Zinnes mit concentrirter Salpetersäure nicht bereitet werden, weil dabey eine viel zu heftige Wirkung erfolgt, und durch die starke Erhigung eine höhere Drydation des Metalls veranlasset wird. — Man erhält es dagegen: a) wenn man das aus dem salzsauren Zinnorydul niedergeschlagene Zinnorydulhydrat in verdünnter Salpetersäure auflöset; oder b) wenn man fein gedrehtes Zinn oder Zinnsäden nach und nach in verdünnte Salpetersäure (von 1,114 spec. Ge-

wicht) einträgt, die man in kaltes Wasser stellet, damit die Wärme abgeleitet und dadurch die höhere Drydation verhütet werde. Bey diesem Verfahren wird das Zinn zwar größtentheils auf Kosten der Salpetersäure oxydirt; aber dennoch findet auch Wasserzersetzung Statt; daher denn auch kein Azotoryd entweicht, sondern aus dem ausgeschiedenen Azot und Hydrogen zugleich etwas Ammoniak gebildet wird (und also die nach b bereitete Auflösung auch als ein dreyfaches Salz aus Zinnorydul, Ammoniak und Salpetersäure angesehen werden kann). —

Die Eigenschaften des nach a bereiteten reinen Salzes sind noch nicht gehörig untersucht worden. Die nach b bereitete Auflösung ist gelblich von Farbe, unkrystallisirbar, und läßt mit der Zeit, indem sie sich allmählich trübt, ein weißes Pulver fallen, welches sich um so schneller ausscheidet, wenn Wärme angewendet wird, und Zinnorydulhydrat (oder vielleicht bas. salpeters. Zinnorydul, oder vielleicht auch ein dreyfaches Ammoniak haltendes Salz) zu seyn scheint. Durch Erhitzung mit Salpetersäure wird das ganze Zinnorydul, auf Kosten dieser Säure, höher oxydirt, und als Dryd niedergeschlagen, welcher Erfolg auch schon durch die Berührung mit der Atmosphäre in längerer Zeit herbeigeführt wird. Alkalien fällen daraus Zinnorydulhydrat, indem sie die Säure binden. — Die Bestandtheile des reinen Salzes berechnet Berzelius folgendermaßen

In 100 Gewichtstheilen.

$$1 \text{ Aequiv. Zinnorydul} \quad = \quad 1670,58 \quad \gg \quad 55,22$$

$$2 \text{ Aequiv. Salpetersäure} \quad = \quad 1354,52 \quad \gg \quad 44,78$$

$$1 \text{ Aequiv. desselben also} \quad = \quad 3025,10 \quad \gg \quad 100,00$$

S. 1590.

*) Zinnorydul mit Salzsäure. Die Salzsäure scheint sich in drey Verhältnissen mit dem Zinnorydul verbinden, und ein

neutrales, ein basisches und ein saures Salz bilden zu können.

Das neutrale salzsaure Zinnorydul (Zinnsalz) erhält man auf folgenden Wegen: a) wenn man 1 Th. gedrehtes Zinn mit 4 Th. Salzsäure, unter der Vorsicht, daß zuletzt etwas überschüssiges Zinn liegen bleibe, bey gelinder Wärme auflöset, und die Auflösung durch Abdampfen zur Krystallisation bringet. Dabey wird das Zinn auf Kosten des Wassers, unter Hydrogengasentbindung, oxydulirt, und dann mit der Säure verbunden; und man nimmt diese Operation am besten in einer Retorte vor, weil hier (durch den seitwärts abgebogenen Hals der Retorte) der Wechsel der Atmosphäre viel beschränkter ist als in einem geradhalsigen Kolben, und mithin die Absorbtion des Oxygens und die daraus folgende zu hohe Oxydation des Zinnes am sichersten vermieden, und zugleich auch zur Auffangung der etwa übergehenden Salzsäure, durch Vorlegung eines Ballons, die beste Gelegenheit gegeben werden kann. Die auf diese Art erhaltene bräunliche Auflösung gibt, nachdem sie verdünnet und filtrirt ¹⁾ worden ist, während dem Abkühlen, kleine, an der Luft zerfließende nadel förmige Krystalle, welche im Wasser auflöslich sind, ein spec. Gew. = 2,2932, und einen herben metallischen Geschmack besitzen, und in verschlossenen Gefäßen erhigt, als eine (wahrscheinlich im Wassergehalt, und vielleicht auch in den Oxydationsverhältnissen einigermaßen veränderte) graue, halbdurchsichtige, fettglänzende krystallinische Masse übergehen (die man mit der sogenannten Zinnbutter, deren später gedacht werden wird, nicht wechseln darf). — b) Wenn man 3 Th. salzsaures Mercurorydul mit 1 Th. Zinn (oder soviel Zinnamalgam als

¹⁾ Oft bleibt ein schwarzes Pulver bey der Auflösung des Zinnes übrig, welches aus Arsenik bestehet, und vorhin schon dem Zinne beygemischt gewesen ist.

einen Theil Zinn enthält) sorgfältig gemischt der Destillation unterwirft, wobey man sogleich die oben erwähnte sublimirte Masse und reducirtes metallisches Mercur erhält.

c) Am leichtesten und in Menge kann aber dieses Salz erzeugt werden, wenn man gedrehtes Zinn, unter möglichster Vermeidung einer übermäßigen Erhitzung, bis zur vollkommenen Sättigung in (nur ein kleines Verhältniß der Salpetersäure enthaltendem) Königswasser (B. II. S. 586) auflöset, und diese Auflösung dann mit einer neuen Menge gedrehtem Zinn so lange kochen läßt, als dieses noch angegriffen wird, und endlich, wenn die Abdampfung bis zur Entstehung eines Salzhäutchens auf der Oberfläche gediehen ist, die noch heiß filtrirte Flüssigkeit zur Krystallisation hinstellet, worauf das Salz größtentheils während dem Erkalten in dünnen Nadeln anschießet, die rückständige Lauge aber neuerdings mit Zinnspänen gekocht, abgedampft und wiederholt zur Krystallisation gebracht werden kann.

§. 1590. C. A. Das hier angeführte (§. 1590, b) sublimirte Salz, ist eine Verbindung aus Chlorine und metallischem Zinn, Chlorinzinn im Min. (B. I. S. 443); es wird aber bey der Auflösung in Wasser zerfest (B. II. S. 577, C. A.), und gehet dabey in hydrochlorinsaures Zinnorydul (Zinnsalz) über. (B. I. S. 446.)

§. 1591.

Das salzsaure Zinnorydul erscheint, wie bereits erwähnt, wenn es auf trockenem Wege bereitet wurde, in Form einer krystallinischen Masse, und auf nassem Wege gewonnen, in (mehr Wasser enthaltenden) Nadeln krystallisirt. Dasselbe zeichnet sich durch einen höchst widrigen Geruch und unangenehmen herben metallischen Geschmack aus. An der Luft zerfließt es und ist also im Wasser auflöslich. Seine noch nicht genau erforschte Zusammensetzung ist beyläufig

| | n. John | n. Wenzel |
|----------------------|---------|-----------|
| Zinnorydul | 62 | 67,78 |
| Salzsäure | } 38 | 32,22 |
| Wasser | | — |
| | 100 | 100,00. |

Es wird zerlegt: a) durch Verdünnung seiner Auflösung mit vielem Wasser, wobey es bas. salzsaures Zinnorydul fallen läßt, und saures salzsaures Zinnorydul in der Auflösung bleibt; b) durch längeren Einfluß der Atmosphäre, wobey die Auflösung desselben Oxygen absorbirt, und, indem sie Zinnoryd fallen läßt, in salzsaures Zinnoryd umgewandelt wird; c) durch viel Oxygen enthaltende Substanzen, z. B. Azotorydgas, Salpetersäure, oxydirte Salzsäure, Arsenitsäure, Scheelsäure, Molybdän-säure, Mercuroryd, Eisenorydsalze, salzsaures Kupferoryd und Silber-salze, die es auf Azotorydul, Azotorydgas, gemeine Salzsäure, arsenigte Säure, Scheeloryd, molybdänigte Säure, metallisches Mercur, Eisenorydul-salze, salzf. Kupferorydul und metallisches Silber desorydirt, und dabey selbst in salzsaures Zinnoryd übergeht; d) durch Goldauflösung, wobey Mineralpurpur (s. unter Gold) entsteht; e) durch Kalium- und Natriumoryd, welche zuerst, indem sie einen Theil der Säure aufnehmen, bas. salzsaures Zinnorydul niederschlagen, in hinreichender Menge angewendet aber Zinnorydulhydrat ausscheiden; f) durch Schwefelsäure, welche die Salzsäure ausscheidet; g) durch Pigmente, die sich entweder mit dem Zinnorydul oder vielleicht auch mit dem basischen Salze zu farbigen Niederschlägen verbinden, und saures Salz in der Auflösung lassen; h) durch Schwefelalkalien, die einen gelben, schwarz-trocknenden Niederschlag hervorbringen, welcher bey der trockenen Destillation Schwefel, schwefelige Säure und Musivgold (s. unt. Zinn mit Schwefel) gibt; i) durch Erhizung des trockenen Salzes mit Schwefel, wobey

salzsaures Zinnoryd verflüchtigt wird, und Musivgold im Rückstande bleibt; k) durch Erhizung des trockenen Salzes mit oxygenreichen Körpern, als: rothem Mercuroryd, salpetersaurem Kaliumoryd, bsach oxydirt = salzsaurem Kaliumoryd ic.; wobey es zu salzsaurem Zinnoryd oxydirt und verflüchtigt wird, während jene Substanzen in metallisches Mercur, in salpetrigsaures Kaliumoryd (nach Verhältniß zum Theil wohl auch in zinnsaures Kaliumoryd) und in salzsaures Kaliumoryd umgewandelt werden.

Das salzsaure Zinnorydul findet eine ungemein wichtige Anwendung, da es in der Färb- und Rattundruckerkunst, durch seinen Einfluß auf die Pigmente (s. oben g) eines der vorzüglichsten Weißmittel darstellt (S. 1587) ¹⁾.

¹⁾ Aber eben bey dieser Anwendung ergeben sich, durch die große Empfindlichkeit, mit welcher die Pigmente dem Auge selbst kleinere, vermittelst andern Reagentien nicht wahrnehmbare Differenzen, durch verschiedene Farbentöne bemerklich machen, die merkwürdigsten Veranlassungen zu der Vermuthung, daß die nach den oben angeführten Methoden (S. 1590, a, b, c) bereiteten Arten des Zinnsalzes, dennoch einigermassen von einander verschieden seyen. Vorzüglich häufig klagen die Färber und Rattundrucker hierüber, wenn sie nicht das krySTALLIRTE Salz, sondern die eben bereitete Zinnauflösung gerade zu verwenden; und die Beyspiele sind gar nicht selten, daß der Fabrikant, obwohl er seine Zinnauflösung auf immer gleiche Weise und mit gleichen Materialien bereitet zu haben glaubt, den einmahl erzeugten Ton einer Farbe nicht wieder, oder doch nicht allemahl mit Sicherheit wieder erlangen kann, und hierdurch oft in die größte Verlegenheit geräth. Solche Differenzen haben indessen bey diesen wie bey andern Metalloxydulsalzen dennoch immer in der verschiedenen Bereitungsart ihren Grund; und diese Salze nuanciren die Pigmente daher ohne Zweifel nur darum auf verschiedene Art, weil sie entweder freye Säuren oder fremde Beymischungen, oder auch höher oxydirtes Metall enthalten: Differenzen also, denen man durch eine sorgfältige Wahl der Ma-

§. 1592.

Das basisch - salzsaure Zinnorydul entsteht:
 a) in geringer Menge bey der Verdünnung der Auflösung
 des neutralen Salzes mit vielem Wasser (§. 1591, a); und
 b) wenn in die eben erwähnte Auflösung (§. 1591, a) nur
 wenig Kaliumorydauslösung gegossen wird, wobey es als
 ein unauslösliches weißes Pulver zu Boden fällt. Es ist
 zusammengesetzt aus

| | n. Berzel. | n. Bischof |
|-------------------------|------------|------------|
| 2 Aquiv. Zinnorydul . | = 1670,6 | » — |
| 1 Aquiv. Zinnorydul . | = — | » 1670,59 |
| 1 Aquiv. Salzsäure . | = 452,8 | » — |
| 2 Aquiv. Salzsäure . | = — | » 685,30 |
| 2 Aquiv. Wasser . . | = 226,3 | » — |
| <hr/> | | |
| 1 Aquiv. desselben also | = 2349,7 | » 2355,89. |

In 100 Gewichtstheilen enthält es

| | n. Berzel. | n. Bischof | n. J. Davy |
|----------------|------------|-------------|------------|
| Zinnorydul . . | 71,1 | » 70,911 | » 70,4 |
| Salzsäure . . | 19,2 | » 29,089 | » 19,0 |
| Wasser . . . | 9,7 | » trock. c. | » 10,6 |
| <hr/> | | | |
| | 100,0 | » 100,000 | » 100,0. |

Das saure salzsaure Zinnorydul entsteht bey
 der Verdünnung des neutralen Salzes mit Wasser (§. 1591,
 a) zugleich mit dem basischen Salze, und wahrscheinlich nicht
 selten auch bey der Einwirkung der Pigmente auf das neu-
 trale Salz (§. 1591, g). Seine Eigenschaften sind aber
 noch nicht näher untersucht worden.

§. 1593.

Das salzsaure Zinnorydul ist auch zur Bildung von
 Doppelsalzen geeignet.

terialien, durch eine immer gleiche Concentration der Säuren (B. II. §. 586) und durch eine genaue Beobachtung der Temperatur sehr wohl ausweichen kann.

Eines derselben mit salzsaurem Ammoniak, das salzsaure Zinnorydul-Ammoniak wird gebildet: wenn man gekörntes Zinn mit salzsaurem Ammoniak erhitzt; wobey das im Salze enthaltene Wasser zersezt, das Metall aber unter Entbindung von Hydrogengas oxydulirt und hierauf mit einem Theil der Salzsäure zu salzsaurem Zinnorydul, und dieses wieder mit dem noch unzerlegten salzsauren Ammoniak zum Doppelsalze verbunden wird. — Die durch Auslaugung von dem rückständigen Zinn befreyte Auflösung schießet nach dem Abdampfen in großen luftbeständigen Krystallen an, welche nach John in 100 Theilen enthalten

| | |
|-------------------------------------|----|
| Zinnorydul | 60 |
| Säure, Ammoniak u. Wasser | 40 |

100.

Dieses Doppelsalz verhält sich gegen das Wasser, und in vielen andern Fällen, wie das Zinnsalz, und wird in der Färb- und Rattendruckerkunst als Beize angewendet ¹⁾.

Ein anderes Doppelsalz welches schwefelsaures Zinnorydul enthält, wird späterhin (S. 1599) noch vorkommen.

¹⁾ Viele Auflösungen des Zinnes, die in der Färbekunst unter dem Nahmen der Composition gebraucht und als salpetersaure Zinnbeize angesehen werden, enthalten nichts anderes als dieses Doppelsalz. Eine derselben z. B. wird bereitet: wenn man in einer Mischung aus 4 Th. mäßig starker Salpetersäure (dopp. Scheidewasser) und 1 Th. salzsaurem Ammoniak, nach und nach in kleinen Portionen, und mit sorgfältiger Vermeidung der Erhitzung, 1 Th. gedrehtes Zinn auflöset. Hier wird, wie man wohl einsieht, Königswasser (B. II. S. 586) gebildet, dessen oxydirte Salzsäure das Zinn oxydirt, und wieder zu gemeiner Salzsäure reducirt wird, die sich hierauf mit dem Zinnorydul, und das hieraus entspringende Salz ferner mit einem noch vorhandenen Antheil des salzsauren Ammoniaks zum Doppelsalze vereinigt.

§. 1594.

4) Zinnorydul mit Flußsäure. Das flußsaure Zinnorydul erhält man, wenn das Zinnorydulhydrat in tropfbarer Flußsäure aufgelöst, oder salzsaures Zinnorydul im Wege doppelter Wahlverwandtschaft durch flußsaures Kaliumoryd zersetzt wird. Es krystallisirt bey behuthsamer Abdampfung in kleinen weißen glänzenden Krystallen, die einen sehr sauren Geschmack besitzen, im Wasser leicht auflöslich, und nach Berzelius (n. Ang.) folgendermaßen zusammengesetzt sind:

In 100 Gewichtstheilen.

| | | | | |
|-------------------------------|---|---------|---|---------|
| 1 Äquiv. Zinnorydul . . . | = | 1670,58 | » | 85,86 |
| 1 Äquiv. Flußsäure . . . | = | 275,03 | » | 14,14 |
| <hr/> | | | | |
| 1 Äquiv. desselben also . . . | = | 1945,61 | » | 100,00. |

§. 1594. C. A. Dieses Salz ist hydrofluorinsaures Zinnorydul. (B. I. C. 450.)

§. 1595.

5) Zinnorydul mit Boronsäure. Das boronsaure Zinnorydul (borars. Zinnorydul) erhält man: a) nur schwierig und langsam, durch anhaltende Digestion der Zinnspäne mit Boronsäure und Verdampfung der Auflösung, in kleinen Körnern; oder b) wenn man gleiche Theile Boronsäure und Zinnfeile mit einander zusammen schmilzt, und die Masse mit Wasser auslaugt, wobey, nach dem Abdampfen das (vielleicht saure) Salz in kleinen Polyhedern anschießet; viel schneller dagegen: c) wenn man boronsaures Natriumoryd im Wege doppelter Wahlverwandtschaft durch salzsaures Zinnorydul zersetzt, wobey es als ein unauflösliches weißes Pulver niederfällt. Berzelius (n. Ang.) berechnet seine Bestandtheile folgendermaßen:

In 100 Gewichtstheilen.

| | | | | |
|-------------------------------|---|---------|---|---------|
| 1 Äquiv. Zinnorydul . . . | = | 1670,58 | » | 75,60 |
| 2 Äquiv. Boronsäure . . . | = | 539,31 | » | 24,40 |
| <hr/> | | | | |
| 1 Äquiv. desselben also . . . | = | 2209,89 | » | 100,00. |

§. 1596.

6) Zinnorydul mit Phosphorsäure. Das phosphors. Zinnorydul wird gebildet: a) wenn man phosphorsaures Natriumoryd, im Wege doppelter Wahlverwandtschaft, durch salzsaures Zinnorydul zerlegt, woben es als ein unauflösliches weißes Pulver niedergeschlagen wird; aber weit schwieriger b) wenn man es unmittelbar aus seinen Bestandtheilen zusammensetzt; oder c) durch Erhizung einer Mischung aus Zinnfeile und trockener Phosphorsäure, woben dieses Salz mit Phosphorzinn zugleich entsteht. Seine Zusammensetzung ist nach Berzel. (n. Ang.)

In 100 Gewichtstheilen.

| | | |
|---------------------------|-----------|-----------|
| 1 Aquiv. Zinnorydul . . . | = 1670,58 | » 65,18 |
| 1 Aquiv. Phosphorsäure | = 892,30 | » 34,82 |
| <hr/> | | |
| 1 Aquiv. desselben also | = 2562,88 | » 100,00. |

§. 1597.

7) Zinnorydul mit Schwefeloryd. Wenn man Zinnspäne längere Zeit hindurch mit tropfbarer schwefeligt. Säure in Berührung erhält, so wird die letztere größtentheils tumultuarisch zerlegt. Es bildet sich: a) Schwefelzinn, welches als ein schwarzes Pulver niederfällt; b) ein gelbliches Pulver, welches mit Schwefelsäure behandelt, oder vor dem Löthrohre erhizt, schwefeligte Säure fahren läßt, und also wahrscheinlich schwefeligt-saures Zinnorydul (vielleicht auch Schwefelhydrogen-Zinnorydul) enthält; und c) Schwefeloryd-Zinnorydul, welches in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt, und durch Säuren so zerlegt wird, daß schwefeligte Säure entweicht und Schwefel niederfällt.

§. 1598.

8) Zinnorydul mit schwefeligter Säure. (S. den vorigen §.)

§. 1599.

9) Zinnorydul mit Schwefelsäure. Das schwefels. Zinnorydul wird erzeugt: a) durch unmittelbare Auflösung des

Zinnorydulhydrates in verdünnter Schwefelsäure; b) wenn man concentrirte Schwefelsäure mit einem Uebermaß des Zinnes digerirt. Es krystallisirt in Nadeln und ist zusammengesetzt aus

| | n. Berzel. | n. U. | n. Bischof |
|-----------------------------------|------------|----------|------------|
| 1 Äquiv. Zinnoryd | = | 1670,58 | » 1670,59 |
| 2 Äquiv. Schwefelsäure | = | 1002,32 | » 1002,32 |
| <hr/> | | | |
| 1 Äquiv. desselben also | = | 2672,90 | » 2672,91. |
| In 100 Gewichtetheilen enthält es | | | |
| | n. Wenzel | Berzel. | Bischof |
| Zinnorydul | 59,53 | » 62,50 | » 62,501 |
| Schwefelsäure | 40,47 | » 37,50 | » 37,499 |
| <hr/> | | | |
| | 100,00 | » 100,00 | » 100,000. |

An der Luft zerfließt es, und wird von Alkalien und Erden, die der Schwefelsäure näher verwandt sind, zersezt.

Zur Bildung von Doppelsalzen ist es geneigt. Eines derselben, welches aus schwefelsaurem und salzsaurem Zinnorydul zusammengesetzt, und schwefel-salzf. Zinnorydul genannt wird, entstehet, wenn man 16 Th. gedrehtes Zinn bey gelinder Wärme mit einer Mischung aus 24 Th. Salzsäure und 12 Th. concentrirter Schwefelsäure digerirt, und der Auflösung so lange Wasser zusetzet, bis sie 64 Th. beträgt. Es wird unter dem Nahmen des schwefel-salzsäuren Zinnsalzes (schwefel-salzsäure Zinnbeize) in der Farbe- und Rattendruckerkunst verwendet.

§. 1600.

10) Zinnorydul mit Kaliumoryd. Das Zinnorydul-Kaliumoryd (Zinnorydulkali) entstehet, wenn man Zinnorydulhydrat mit Kaliumorydauflösung bis zur vollkommenen Sättigung zusammen reibt. Man kennet es nur noch in der Auflösung, die schon durch Erhizung metallisches Zinn fallen läßt, und in zinnsaures Kaliumoryd

übergeheth; und die eben so leicht durch Säuren, unter Niederschlagung des Zinnorydulhydrates, und durch Zink, unter Ausschcheidung des metallischen Zinnes, zersetzt wird. — Es wird vorzüglich in der Färbekunst und Kattundruckerey, unter dem Nahmen der kalihaltigen Zinnbeize, als Bindemittel für Pigmente verwendet.

§. 1601.

11) Zinnorydul mit Natriumoryd. Verhält sich ganz wie im vorigen Paragraph vom Kaliumoryd angeführt wurde.

§. 1602.

12) Zinnorydul mit Arsenikssäure. Das arseniksaure Zinnorydul wird, wenn man essigsaures Zinnorydul mit Arsenikssäure vermischt, durch einfache, und bey der Vermischung des salzsauren Zinnoryduls mit arseniks. Kaliumoryd durch doppelte Wahlverwandtschaft als ein weißes im Wasser unauflösliches Pulver niederschlagen. Durch Digestion des Zinnes mit Arsenikssäure erfolgt die Oxydation des Metalles (auf Kosten der Säure und des Wassers zugleich) und die Bildung dieses Salzes nur langsam, indem Arsenikhydrogengas entbunden wird, und eine gallertartige Masse zurück bleibt, die vielleicht saures arseniksaures Zinnorydul ist. Die Bestandtheile des arseniksauren Zinnoryduls gibt Berzelius (n. Ang.) folgendermaßen an:

| | In 100 Gewichtstheilen. | |
|-------------------------|-------------------------|-----------|
| 1 Aquiv. Zinnorydul . | = 1670,58 | » 53,69 |
| 2 Aquiv. Arsenikssäure | = 1440,77 | » 46,31 |
| 1 Aquiv. desselben also | = 3111,35 | » 100,00. |

§. 1603.

13) Zinnorydul mit Ammoniak. Die Verbindung aus beyden kann am leichtesten durch Auflösung des frisch gefällten Zinnorydulhydrates in tropfbarem Ammoniak er-

zeugt werden; ihre Verhältnisse sind aber noch nicht genauer untersucht worden.

§. 1604.

14) Zinnorydul mit Schwefelhydrogen. Das Schwefelhydrogen-Zinnorydul (Hydrothionsaures Zinnorydul, Schwefelwasserstoffsaures Zinnorydul) wird erzeugt: a) wenn man Schwefelhydrogen in die Auflösung des salzsauren Zinnoryduls, oder eines andern Zinnorydulsalzes (die aber keine überflüssige Säure enthalten darf, und, wenn dieß der Fall wäre, mit einem Alkali abgestumpft werden muß) leitet, oder b) im Wege doppelter Wohlverwandtschaft, eine solche Auflösung durch irgend ein auflöseliches Schwefelhydrogensalz zersetzt; wobey die gesuchte Verbindung in beyden Fällen als ein kaffeebrauner Niederschlag ausgeschieden wird, den man sogleich (denn sonst wird er von der Luft höher oxydirt) mit siedendem Wasser auswäscht und trocknet. — Der getrocknete Niederschlag ist schwarz. Er wird zersetzt: a) durch Erhitzung in einer Retorte, wobey Wasser entweicht, etwas Schwefel sublimirt wird, und Schwefelzinn im Min., aber kein Musivgold, im Rückstande bleibt; b) durch Säuren, die das Zinnorydul binden, und das Schwefelhydrogen mit Aufbrausen ausscheiden; c) durch Erhitzung mit Kaliumoxydauflösung, wobey Schwefelzinn ausgeschieden wird, und Schwefelhydrogen-Zinnoryd in die Auflösung übergeht. — Das Schwefelhydrogen-Zinnorydul ist auch höhere Verbindungen einzugehen fähig (§. 1606).

§. 1605.

15) Zinnorydul mit Carbonazot im Max. d. Carb. Wenn salzsaures Zinnorydul mit Carbonazot-Eisenoxydul-Kaliumoxyd (blaus. Eisenkali) zusammen gemischt wird, so erfolgt die gegenseitige Zersetzung, und es fällt

ein Niederschlag zu Boden, welcher Carbonazot-Zinnorydul (im Max. d. Carb.) ist, und eine hellbraune Farbe besitzt. Er wird in der Hitze dergestalt zerlegt, daß reines Ammoniak nebst mehreren noch nicht näher untersuchten Gasarten entweicht, und wenig carbonsaures Ammoniak sublimirt wird, während eine braune, etwas empyreumatisch riechende, im Feuer nicht entzündliche, dunkelbraune Masse in der Retorte zurück bleibt. Es wird ferner durch salzsaures, nicht aber durch schwefelsaures Eisenorydul im Wege doppelter Wahlverwandtschaft zerlegt. — Das Verhältniß seiner Bestandtheile berechnet Berzelius (n. Ang.) so:

| | In 100 Gewichtstheilen. | |
|--------------------------------------|-------------------------|-----------|
| 1 Äquiv. Zinnorydul | = 1670,58 | » 71,10 |
| 2 Äquiv. Carbonazot (Blaus.) | = 679,12 | » 28,90 |
| 1 Äquiv. desselben also | = 2349,70 | » 100,00. |

§. 1606.

16) Zinnorydul mit Carbonazot im Max. d. Carb. Man kennet keine Verbindung aus beyden zwar an und für sich allein noch nicht, aber dieselbe scheint mit Schwefelhydrogen-Zinnorydul in einer höheren Zusammensetzung vorkommen zu können; die man antthrazotionsaures Zinnorydul (schwefelblausaures Zinnorydul) nennet, und im Wege doppelter Wahlverwandtschaft erzeugt (B. II. S. 851). Diese Verbindung ist leicht auslöslich, im Übrigen aber noch wenig untersucht.

§. 1607.

17) Fernere Verbindungen des Zinnoryduls. Diese Verbindungen (mit den B. I. S. 400 angezeigten Substanzen) kommen in der Folge gehörigen Orts insbesondere noch vor.

b) Das Zinnoryd (Zinndeutoxyd, weißes Zinnoryd, zinnigte Säure) wird nach Berzelius bereitet: a) wenn man metallisches Zinn so lange in Berührung mit der Luft erhitzt, bis es mit einer kleinen, hellen, weißen Flamme zum Oxyde verbrennet, wobey es als ein weißer Dampf verflüchtigt und an kalten Körpern aufsublimirt wird; b) wenn man das Zinnorydul so lange gelinde erhitzt, bis es zum Oxyde verglimmet (doch nicht zu lange und nicht zu heftig, weil sonst ein noch höheres Oxyd gebildet wird); c) wenn man das Zinnorydhydrat (S. 1610) so lange gelinde erhitzt, bis das Hydratwasser entwichen ist. — Dieses Oxyd wird auch gebildet, wenn man Zinnorydulsalze der Einwirkung der Atmosphäre oder anderer oxygenreicher Körper aussetzt (S. 1587), und kann mithin durch Zerlegung derselben gewonnen werden. — Es erscheint, wenn es (nach a) durch Verbrennung des metallischen Zinnes bereitet wurde, nadelförmig krystallisirt (Zinnblumen), nach allen andern Methoden erzeugt hingegen in Gestalt eines weißen Pulvers.

An der Luft anhaltend erhitzt gehet es in Zinnsäure über, und wird übrigens in allen Fällen wie das Zinnorydul (S. 1586) zersezt.

S. 1609.

aa) Verbindungen des Zinnorydes. Es verbindet sich gleich dem Oxydule (S. 1587) mit gleich hoch zusammengesetzten Körpern (B. I. S. 400). Die Verbindungen desselben mit Säuren, d. i. die Zinnorydsalze verhalten sich in den meisten Fällen wie die Zinnorydulsalze (S. 1587); doch mit dem Unterschiede, daß sie mit Goldauslösung keinen Mineralpurpur geben, daß sie mit Schwefelhydrogen einen gelben Niederschlag erzeugen, und daß aus ihrer Auflösung durch metallisches Zink oxydirtes Zinn niedergeschla-

gen wird. Die Verbindungen desselben mit Metalloid- und Metalloxyden, die man auch zinnigsaure Salze genannt hat, sind vorzüglich bey der Fabrication des Glases, des Porzellans, des Steinguts und anderer Thonwaare wichtig; weil das Zinnoryd den Glasflüssen die Undurchsichtigkeit und eine milchweiße Farbe ertheilt. — Im Einzelnen kennen wir folgende Verbindungen des Zinnorydes.

§. 1610.

1) Zinnoryd mit Wasser. Das Zinnorydhydrat erhält man durch Zersetzung der auflöselichen Zinnorydsalze mittelst wässerigen Alkalien, und, nach Berzelius, am besten, wenn man das concentrirte salzsaure Zinnoryd (Libav's Geist §. 1612) mit einer Auflösung des bas. carbonsauren Kaliumorydes vermischt. Es fällt dabei, indem salzsaures Kaliumoryd entsteht und Carbonensäure entweicht, in farbenlosen, halb durchsichtigen Klümpchen von glasähnlichem Ansehen nieder, die, nach dem Trocknen, schon in gelinder Hitze das Hydratwasser verlieren, und in Zinnoryd übergehen.

§. 1611.

2) Zinnoryd mit Salpetersäure. Wenn das Zinn mit Salpetersäure behandelt wird, so oxydirt es sich, unter Zersetzung dieser Säure, sehr rasch zum höheren Oxyde, und wird als solches niedergeschlagen; und wir können also eine Verbindung des Zinnorydes mit Salpetersäure auf diesem Wege nicht hervorbringen. Wird hingegen das aus dem salzsauren Zinnoryd niedergeschlagene Zinnorydhydrat mit Salpetersäure übergossen, so erfolgt die Auflösung schnell; die Säure wird vollkommen neutralisirt, und es scheint also wohl auch salpetersaures Zinnoryd existiren zu können.

Nach Thénard bestehet auch ein Doppelsalz, wel-

ches aus salpetersaurem Zinnoryd und salpetersaurem Ammoniak zusammengesetzt ist, und bereitet wird, wenn man das Zinnoryd (welches für sich allein in der Salpetersäure unauflöslich ist) mit einer Mischung aus Salpetersäure und etwas Ammoniak digerirt, wobey die Auflösung ohne Anstand erfolgt.

§. 1612.

3) Zinnoryd mit Salzsäure. Das salzsaure Zinnoryd wird gebildet: a) wenn man dünne Zinnblätter (Staniol) in möglichst trockenes oxydirtsalzsaures Gas bringet, wobey schon in der gemeinen Temperatur eine Entzündung erfolgt, und ersteres auf Kosten der oxydirten Salzsäure mit rother Lichtentbindung oxydirt, und dann mit der desoxydirten Salzsäure verbunden wird; b) wenn man auf dieselbe Art möglichst wasserfreyes salzsaures Zinnorydul in oxydirtsalzsaures Gas bringet, wobey derselbe Erfolg und gleichfalls durch Verbrennung Statt findet. Gewöhnlich aber wird dieses Salz erzeugt: c) wenn man 1 Th. geförntes Zinn mit 3—4 Th. salzsaurem Mercuroryd (oder ein Amalgam aus 2 Th. Zinn und 1 Th. Mercur mit 3 Th. salzsaurem Mercuroryd) gemischt, aus einer trockenen Retorte in einen, mittelst Vorstoß angelegten, ebenfalls trockenen Recipienten bey allmählich steigender Hitze destillirt; wobey das Drygen sowohl als die Salzsäure des Mercursalzes an das Zinn übergehet, und in die Vorlage überdestillirt, während metallisches Mercur und mehr oder weniger salzsaures Zinnoryd und Zinnamalgam im Rückstande bleibt. — Das auf diesen Wegen erzeugte salzsaure Zinnoryd enthält nach der gemeinen Meinung kein (oder doch nur wenig) Wasser. Mehr oder weniger Wasser enthaltend erhält man es aber d) wenn man metallisches Zinn in Königswasser (B. II. §. 586) auflöset, wobey die in dieser Flüssigkeit enthaltene oxydirte

Salzsäure, wie oben (a) die Bildung des Salzes bewirkt; oder e) wenn man das salzsaure Zinnorydul mit der Atmosphäre oder mit Oxygengas, oder überhaupt mit oxygenreichen Körpern in Berührung bringet, wobey dieses auf die bereits (§. 1591, b, c, i, k) erwähnte Art höher oxydirt wird.

§. 1612. C. A. Das hier erwähnte trockene Salz ist eine binäre Verbindung aus Chlorine und Zinn, Chlorin-Zinn im Max. (B. I. S. 443.) Sie wird aber bey der Auflösung im Wasser (B. II. §. 577. C. A.) in hydrochlorinsaures Zinnoryd (B. I. S. 446) zersetzt; von welcher Art mithin auch das nach d und e (§. 1612) bereitete Salz ist.

§. 1613.

Das salzsaure Zinnoryd erscheint, wenn es auf trockenem Wege bereitet wurde (§. 1612, a, b, c) als eine farblose klare Flüssigkeit, welche in diesem Zustande ehemahls auch Libav's Geist (Cassius rauchender Geist, Zinngeist) genannt wurde. Sie besitzt 2,250 spec. Gewicht (zunächst dem Mercur die schwerste Flüssigkeit), und einen ungemein durchdringenden Geruch, gefriert bey — 29° C. L. noch nicht, wird im Gegentheil schon bey niedriger Temperatur verflüchtigt, und verbreitet weiße sich schwerfällig fortwährende Dämpfe, indem sie (gleich der Salzsäure) das Wasser der Atmosphäre an sich ziehet. Sie ist zusammengesetzt aus

| | | n. Bischof | n. Berzelius |
|-----------------------------------|--------------------|------------|--------------|
| Zinnoryd | 1 Äquiv. | = 1770,59 | = 1870,58 |
| Salzsäure | { 3 Äquiv. | = 1627,95 | |
| | { 4 Äquiv. | | = 1370,60 |
| 1 Äquiv. desselben also | | = 2798,54 | = 3241,18. |

In 100 Gewichtstheilen enthält sie

| | n. Bischof | n. Berzelius |
|---------------------|------------|--------------|
| Zinnoryd | 63,268 | 57,71 |
| Salzsäure | 36,732 | 42,29 |
| 100,000 | | 100,00. |

An der Luft ziehet sie nach und nach Feuchtigkeit an, und sehet dann an den Wänden der Gefäße kleine Wasser enthaltende Krystallen ab. Wird sie mit $\frac{1}{3}$ ihres Gewichtes Wasser vermischet, so tritt die Bildung des wasserhaltigen Salzes noch schneller ein, und sie stöcket dabey gänzlich zu einer krystallinischen, in der Wärme zerfließlichen Salzmasse, die vormahls Zinnbutter ¹⁾ genannt wurde. Wird diese Masse ferner mit noch mehrerem Wasser vermischet, so wird sie mit Aufbrausen aufgelöst, indem eine noch nicht näher untersuchte Gasart (die Aet wohl mit Unrecht für Azotgas hielt) entweicht. Bey einem großen Uebermaß des hinzugesetzten Wassers endlich erfolgt die partielle Zersetzung, indem ein weißes Pulver niederfällt, das man bisher für Zinnoryd gehalten hat (das aber vielleicht auch bas. salzsaures Zinnoryd ist, in welchem Falle sich dann auch ein saures Salz in der Auflösung finden müßte). — Das auf nassem Wege (S. 1612, d, e) bereitete Salz erhält man unmittelbar im Zustande der eben erwähnten Auflösung, und beyde können durch Abdampfung in kleinen Krystallen anschießen, die dann wasserhaltiges Salz in trockener Gestalt sind. Auch kann man diese Krystalle in das wasserleere Salz umwandeln, wenn man sie mit concentrirter Schwefelsäure der Destillation unterwirft; wobey diese das Wasser anziehet, während das wasserfreye Salz (Libav's Geist) in die Vorlage übergeht.

Es wird, wie oben erwähnt, durch Wasser, und außerdem auch durch Alkalien, die ihm die Säure entziehen, und

¹⁾ Wenn bey der Destillation des trockenen Salzes (S. 1612, a, b, c) auf irgend eine Weise Feuchtigkeit hinzukommt, so gehet ein Theil desselben schon in diesem Zustande über, und setz sich an den Wänden des Apparates als Zinnbutter ab. Ein Theil desselben verdichtet sich wohl auch zuweilen an der Mündung der Retorte in kleinen Krystallen, die man in der früheren Zeit Jupiters Bart (barba jovis) nannte.

das Zinnoryd niederschlagen, und durch Alkohol zersezt, indem letzterer in Salzäther umgewandelt wird (s. u. Salzäther). Mit metallischem Zinne in Berührung gebracht, löset es von demselben, ohne Entbindung von Hydrogengas, so viel auf, als nöthig ist, damit es in salzsaures Zinnorydul umgewandelt werde. — Im entwässertesten Zustande (als Libav's Geist nämlich) ist es auch fähig, sich mit andern Substanzen zu verbinden. Im ersten Grade der chemischen Anziehung ist dieß der Fall mit dem Phosphor-Schwefel, mit der salzsauren phosphorigten Säure, und salzsauren arsenigten Säure, und mit dem salzsauren Schwefelorydul und Dryd, die sämmtlich in demselben auflöslich sind. Eine energische Verbindung hingegen scheint es mit dem Ammoniak einzugehen; denn es absorbirt das Ammoniakgas in Menge, und bildet damit eine feste, schmutzige weiße Masse, die in der Hitze unverändert verflüchtigbar, und vielleicht, indem das Ammoniak einen Theil der Säure an sich zieht, ein Doppelsalz aus salzsaurem Ammoniak und bas. salzsaurem Zinnoryd, oder salzsaures Zinnoryd-Ammoniak ist.

S. 1614.

4) Zinnoryd mit Flußsäure. Das flußsaure Zinnoryd wird entweder a) durch unmittelbare Auflösung des Zinnorydes in tropfbarer Flußsäure, oder b) im Wege doppelter Wahlverwandtschaft erzeugt, wenn man die Auflösung des flußsauren Kaliumorydes mit der des salzsauren Zinnorydes vermischt. Im ersten Falle erhält man eine sehr unangenehm schmeckende, gallertartige, unkrystallisirbare Masse (vielleicht das saure Salz), welche durch das Abdampfen einen Theil der Flußsäure fahren läßt, und dann im Wasser unauflöslich (vielleicht das basische Salz) ist. Im zweyten Falle wird ein weißes Pulver niedergeschlagen, von

welchem noch zu untersuchen bleibt, ob es wirklich das neutrale Salz sey. Es enthält nach Berzelius

In 100 Gewichtstheilen.

| | | | | |
|-------------------------------|---|---------|---|---------|
| 1 Äquiv. Zinnoryd . . . | = | 1870,58 | » | 77,28 |
| 2 Äquiv. Flußsäure . . . | = | 550,06 | » | 22,72 |
| <hr/> | | | | |
| 1 Äquiv. desselben also . . . | = | 2420,64 | » | 100,00. |

§. 1615.

5) Zinnoryd mit Jodsäure. Wenn man Zinn und oxydirte Jodsäure bey höherer Temperatur in Berührung bringet, so verbinden sie sich schnell mit einander, indem das Zinn auf Kosten der oxydirten Jodsäure oxydirt, und dann mit der desoxydirten Jodsäure zu jodsaurem Zinnoryd vereinigt wird. Dasselbe bildet eine durchscheinende rothbraune Masse, welche bey dem Zerreiben ein schmutzig orangegelbes Pulver gibt, und in der Hitze leicht schmelzbar ist. Berzelius (n. Ang.) berechnet die Bestandtheile desselben auf

In 100 Gewichtstheilen.

| | | | | |
|-------------------------------|---|---------|---|---------|
| 1 Äquiv. Zinnoryd . . . | = | 1870,58 | » | 24,18 |
| 4 Äquiv. Jodsäure . . . | = | 5866,80 | » | 75,82 |
| <hr/> | | | | |
| 1 Äquiv. desselben also . . . | = | 7737,38 | » | 100,00. |

Im Wasser ist es nicht auflöslich, sondern wird durch wenig Wasser in niederfallendes Zinnoryd (vielleicht basisches jodsaures Zinnoryd) und in saures jodsaures Zinnoryd zersetzt, welches bey dem Abdampfen eine pomeranzfarbene seidenglänzende Masse gibt, und bey der Behandlung mit sehr vielem Wasser, besonders wenn dieses siedendheiß ist, fast gänzlich in Zinnoryd und in der Flüssigkeit aufgelöst bleibende Jodsäure zersetzt wird.

§. 1615. C. A. Die hier angezeigte Verbindung ist nur binär, und bestehet aus Jodine und metallischem Zinn, Jodinezinn (B. I. S. 451). Durch wenig Wasser wird sie aber (B. II. §. 639), unter Ausscheidung von Zinnoryd, in saures hydrojodinsaures Zinnoryd (B. I. S. 453) umgewandelt.

§. 1616.

6) Zinnoryd mit überoxydirter Jodsäure. Das überoxydirte jodsaure Zinnoryd wird im Wege doppelter Wahlverwandtschaft (B. II. §. 655) erzeugt, ist aber noch nicht näher untersucht. Seine Bestandtheile sind nach Berzelius (n. Ang.)

In 100 Gewichtstheilen.

| | | |
|-------------------------------|------------|-----------|
| 1 Äquiv. Zinnoryd . . . | = 1870,58 | » 18,45 |
| 4 Äquiv. überoxy. Jodsäure | = 8266,80 | » 81,55 |
| <hr/> | | |
| 1 Äquiv. desselben also . . . | = 10137,38 | » 100,00. |

§. 1616. C. A. Dieß ist jodinsaures Zinnoryd (B. I. S. 452).

§. 1617.

7) Zinnoryd mit Phosphorsäure. Das phosphorsaure Zinnoryd kann ohne Zweifel auf denselben Wegen wie das phosphorige Zinnorydul (§. 1596) erzeugt werden; es ist jedoch noch nicht näher untersucht.

§. 1618.

8) Zinnoryd mit schwefliger Säure. Die Verbindung aus beiden kennt man noch nicht näher, doch scheint sie analog zu seyn der des Zinnoryduls (§. 1598).

§. 1619.

9) Zinnoryd mit Schwefelsäure. Das schwefelsaure Zinnoryd erhält man: a) durch die unmittelbare Auslösung des Zinnorydes in Schwefelsäure; b) wenn man über 1 Th. Zinn oder schwefelsaures Zinnorydul 2 Th. conc. Schwefelsäure bis zur Trockenheit abdestillirt, wobey diese auf Kosten eines Theils der Schwefelsäure, unter Entweichung von schwefliger Säure und Schwefel, zum Dryde oxydirt werden, und als solches mit der Schwefelsäure verbunden bleiben; die hierbey rückständig bleibende

Masse gibt mit Wasser ausgezogen eine braune Auflösung von scharfem und ägendem Geschmack, die unfestlich ist, und beim Abdampfen eine gallertartige Masse hinterläßt, welche mit Wasser vermischt Zinnoryd (vielleicht basisches Salz) fallen läßt, das schwefelsaure Zinnoryd bestehet nach Berzelius (n. Ang.) aus

In 100 Gewichtstheilen.

1 Äquiv. Zinnoryd . . = 1870,58 » 48,27

4 Äquiv. Schwefelsäure = 2004,64 » 51,73

1 Äquiv. desselben also . = 3875,22 » 100,00.

Es wird durch Alkalien und Erden zersezt, und durch Hitze; indem erstere die Säure binden, die durch letztere verflüchtigt wird.

§. 1620.

10) Zinnoryd mit Selenensäure. Das selenensaure Zinnoryd wird im Wege doppelter Wahlverwandtschaft erzeugt, wenn man selenensaures Kaliumoryd mit salzsaurem Zinnoryd vermischt, wobey es als ein weißes Pulver zu Boden fällt, welches im Wasser unauflöslich, in der Salzsäure aber auflöslich ist (jedoch durch Verdünnung der Säure wieder niedergeschlagen wird), und im Feuer mit Verflüchtigung des Wassers und der Säure, und Hinterlassung des Zinnorydes zerseßbar ist. Es bestehet nach Berzelius (n. Ang.) aus

In 100 Gewichtstheilen.

1 Äquiv. Zinnoryd . . = 1870,58 » 40,19

4 Äquiv. Selenensäure . = 2783,64 » 59,81

1 Äquiv. desselben also . = 4654,22 » 100,00.

§. 1621.

11) Zinnoryd mit Siliciumoryd. Man kennet zwar eine directe Verbindung des Zinnorydes mit dem Siliciumoryde nicht; wenn wir aber erwägen, daß dasselbe bey mehreren

Emaillfarben und Glasuren (B. III. S. 675 u. 678) sich nebst anderen Substanzen mit dem Siliciumoxyde verbinden kann, so scheint diese Verbindung dennoch möglich zu seyn.

§. 1622.

12) Zinnoryd mit Antimonsäure. Wenn man eine Auflösung des Zinnorydes und der Antimonsäure in der Salzsäure mit vielem Wasser vermischt, so fallen beyde mit einander verbunden als Niederschlag zu Boden; doch dürfte noch näher zu untersuchen seyn, ob diese Verbindung energisch-chemisch ist. Sie bestehet nach *W e r z e l i u s* (n. Ang.) aus

In 100 Gewichtstheilen.

| | | |
|----------------------------|------------|-----------|
| 1 Äquiv. Zinnoryd . . . | = 1870,58 | » 18,12 |
| 4 Äquiv. Antimonsäure | = 8451,60 | » 81,88 |
| <hr/> | | |
| 1 Äquiv. deselben also . . | = 10322,18 | » 100,00. |

§. 1623.

13) Zinnoryd mit Schwefelhydrogen. Das Schwefelhydrogen-Zinnoryd (Schwefelwasserstoff-Zinnoryd, hydrothionsaure Zinnoryd) erhält man: a) wenn man Schwefelhydrogen in eine (mit Alkali vollkommen abgestumpfte) Auflösung des salzsauren Zinnorydes strömen läßt; oder b) wenn man die Auflösung eines ein Alkali enthaltenden Schwefelhydrogensalzes mit der Auflösung eines Zinnorydsalzes vermischt. In beyden Fällen wird dasselbe als ein gelber Niederschlag ausgeschieden, welcher nach dem Trocknen eine düstere gelbe Farbe, und einen muscheligen glasartigen Bruch zeigt. — Bey allmählich gesteigeter Hitze wird diese Verbindung dergestalt zersezt, daß neu-erzeugtes Wasser, schwefligte Säure und Schwefel entweicht, und schönes Musivgold (s. u. Schwefel mit Zinn), oder, wenn bey mehr Hitze auch dieses zerfällt, Schwefel-Zinn im Rückstande bleibt. Alkalien lösen dieselbe vollkom-

men auf; doch wird sie daraus durch Säuren wieder unverändert niedergeschlagen. Säuren zersetzen sie unter Ausscheidung des Schwefelhydrogens. —

§. 1624.

14) Zinnoryd mit Hydrogenschwefel. Nach Proust's Bemerkungen könnte man schließen, daß die im vorigen § angezeigte Verbindung nur im feuchten Zustande Schwefelhydrogen enthalte, und während dem Trocknen in Hydrogenschwefelzinnoryd übergehe; doch bedarf diese Meinung noch einer genaueren Prüfung.

§. 1625.

15) Zinnoryd mit Carbonazot im Max. d. Carb. Eine Verbindung aus beyden ist zwar solirt noch nicht dargestellt worden; sie kommt aber in höheren Verbindungen vor (B. I. S. 428). Die Bestandtheile sind nach Berzel. (n. Ang.)

In 100 Gewichtstheilen.

1 Aquiv. Zinnoryd . . . = 1870,58 » 57,93

4 Aquiv. Carbonazot im Max. = 1358,24 » 42,07

1 Aquiv. desselben also . . . = 3228,82 » 100,00

§. 1626.

16) Fernere Verbindungen des Zinnorydes. Diese (B. I. S. 400) kommen gehörigen Orts insbesondere noch vor.

§. 1627.

e) Die Zinnsäure (Zinnoryd, Zinntritortyd) kommt von der Natur gebildet im Zinnstein vor, und wird auch im Wege der Kunst gewonnen: a) wenn man metallisches Zinn oder ein niedrigeres Oxyd des Zinnes so lange an der Luft erhitzt, bis es eine gelbe Farbe erlangt, woben die höhere Oxydation durch das aus der Atmosphäre absorbirte Oxygen bewirkt wird; b) wenn man Wasserdampf

über glühendes Zinn streichen läßt, wobey ersteres zersezt wird und Hydrogengas entweicht; c) wenn man Zinnfeile mit rothem Mercuroryd erhitzt, wobey das Oxygen an das Zinn übergeht und das Mercur verflüchtigt wird; und am besten d) wenn man Zinnsäurehydrat (S. 1629) so lange erhitzt, bis das Hydratwasser ausgetrieben ist, und der Rückstand orangegelb erscheint.

Die natürlich (im Zinnstein) vorkommende Zinnsäure finden wir mannigfaltig krystallisirt, die künstlich bereitete hingegen erscheint immer als ein strohgelbes Pulver, welches im Wasser und selbst in der Salpetersäure unauslöslich ist, beym Erhitzen vorübergehend eine orangegelbe Farbe annimmt, das Lackmuspapier nicht röthet, und durch Kohle, Schwefel, Kalium und Sodium wie das Zinnorydul (S. 1586) zersezt wird.

J. 8) von magnesium...
S. 1628

aa) Verbindungen der Zinnsäure. Sie verbindet sich mit Säuren und Basen (V. I. S. 400) zu nachstehenden höheren Zusammensetzungen, die aber nur in schwacher Verwandtschaft beruhen, da sie größtentheils schon durch Erhitzung zersezbar sind.

J. 8) von... S. 1629

1) Zinnsäure mit Wasser. Die Zinnsäure scheint mit dem Wasser 2 Hydrate bilden zu können, die man erhält: a) wenn man Zinn mit Salpetersäure erhitzt, wobey unter Zersezung des Wassers und der Salpetersäure die Zinnsäure sehr rasch erzeugt und mit dem Wasser zum Hydrate verbunden wird, worauf dieses durch Auswaschen von dem zugleich miterzeugten salpetersauren Ammoniak (S. 1589) und der noch übriggebliebenen Salpetersäure abgefondert werden kann; b) durch Zersezung der zinnsauren Alkalien mittelst der Säuren, und selbst der Carbonensäure.

— Das auf diese Art niedergeschlagene Hydrat erscheint als ein weißes Pulver, welches das Lackmuspapier röthet, und enthält, wenn es an der Luft getrocknet wurde:

| | n. Thomson |
|---------------------|------------|
| Zinnsäure | 67,58 |
| Wasser | 32,42 |
| 100,00 | |

mit Behülfe der Wärme getrocknet aber:

| | n. Thomson | | n. Proust |
|---------------------|------------|---|-----------|
| Zinnsäure | 80,64 | » | 89 |
| Wasser | 19,36 | » | 11 |
| 100,00 | | » | 100. |

In der Hitze wird es gänzlich zersezt, indem das Wasser davon gehet und Zinnsäure zurückbleibt.

§. 1630.

2) Zinnsäure mit Salzsäure. Mit Salzsäure übergossen löset sich die Zinnsäure nicht auf; sie nimmt aber eine gelbe Farbe an, indem sie einen Theil von jener bindet. Gießet man die Flüssigkeit ab, und behandelt die gelbe Verbindung mit einer hinreichenden Menge Wassers, so wird sie gänzlich aufgelöst; und diese Auflösung zeichnet sich dadurch aus, daß sie bey der Erhigung, selbst im verdünntesten Zustande, gerinnet. Gießet man überflüssige Salzsäure in dieselbe, so fällt die neutrale Doppelsäure nieder, und ist dann, nach Absonderung der darüberstehenden Säure, wieder im Wasser auflöslich.

§. 1631.

3) Zinnsäure mit Schwefelsäure. Mit Schwefelsäure übergossen wird die Zinnsäure nicht aufgelöst, doch scheint, wie bey der Salzsäure (§. 1630), eine concrete Verbindung gebildet zu werden. Diese ist indessen im Wasser nicht auflöslich, und zerfällt, wenn sie mit demselben in

Berührung kommt, indem das Wasser bloß die Schwefelsäure aufnimmt, und die Zinnsäure liegen läßt.

S. 1632.

4) Zinnsäure mit Kaliumoxyd. Das metallische Zinn wird zwar auf nassem wie auf trockenem Wege von dem Kaliumoxydhydrat angegriffen, mehr oder weniger (durch Zersetzung des Hydratwassers, und im zweiten Falle durch Absorption des Oxygens aus der Atmosphäre) oxydirt, und mit dem Kaliumoxyd verbunden; auch wird die in der Frage stehende Verbindung gebildet, wenn man 2—3 Th. salpetersaures Kaliumoxyd mit 1 Theil geförntem Zinn verpuffen läßt, wobey die Oxydation auf Kosten der Salpetersäure Statt findet: und zinnsaures Kaliumoxyd und ein Ueberschuß von Zinnsäure entsteht, welcher durch Auswaschen von dem auflöselichen Salze gesondert wird, und unter dem Nahmen der weißen Zinnasche bekannt ist. Allein man erhält das zinnsaure Kaliumoxyd dennoch am besten: wenn man das Zinnsäurehydrat mit Kaliumoxydauflösung behandelt. Die Vereinigung geschieht schnell, und das gebildete Salz schießet sehr leicht in linsenförmigen, nach allen Richtungen in einander gefügten Krystallen an, die einen alkalischen Geschmack besitzen, selbst in der Rothglühhitze nicht schmelzen, jedoch, aber ohne Veränderung der Form, das Wasser verlieren und nach Berzelius enthalten:

| | |
|----------------------|------|
| Zinnsäure | 88,5 |
| Kaliumoxyd | 11,5 |

100,0.

Im Wasser sind diese Krystalle auflöselich, sie lassen jedoch dabey einen Theil des Zinnoxydes mit weniger Kaliumoxyd verbunden fallen, welcher saures zinnsaures Kaliumoxyd zu seyn scheint, und nach Berzelius aus

| | |
|----------------------|------|
| Zinnsäure | 93,9 |
| Kaliumoxyd | 6,1 |

100,0

zusammengesetzt ist.

Das zinnsaure Kaliumoxyd wird zerlegt: a) durch Säuren, und selbst durch Carbonensäure, welche das Kaliumoxyd binden und Zinnsäurehydrat niederschlagen; b) durch metallisches Kupfer, welches Zinn in Form einer schönen Metallvegetation ausscheidet, wenn es längere Zeit in der Auflösung des zinnsauren Kaliumoxydes gelassen wird.

§. 1633.

5) Zinnsäure mit Natriumoxyd. Das Natriumoxyd verhält sich zur Zinnsäure wie das Kaliumoxyd (§. 1632).

§. 1634.

6) Zinnsäure mit Baryumoxyd. Das zinnsaure Baryumoxyd entsteht, wenn Baryumoxydauflösung mit Zinnsäure gekocht wird. Die Verbindung ist aber unlöslich und fällt als ein weißes Pulver zu Boden. Sie besteht nach Berzelius in 100 Gewichtstheilen aus

| | |
|----------------------|------|
| Zinnsäure | 79,1 |
| Baryumoxyd | 20,9 |

100,0.

§. 1635.

7) Zinnsäure mit Strontiumoxyd. Das Strontiumoxyd verhält sich zur Zinnsäure wie das Baryumoxyd (§. 1634).

§. 1636.

8) Zinnsäure mit Calciumoxyd. Sie verhalten sich gegenseitig wie (§. 1634) vom Baryumoxyd angezeigt ist.

§. 1637.

9) Zinnsäure mit Ammoniak. Das zinnsaure Ammoniak wird durch Auflösung des Zinnsäurehydrates in tropf-

barem Ammoniak mit Hülfe der Wärme bereitet. Es hat die Fähigkeit zu krystallisiren, und wird durch Säuren unter Niederschlagung des Zinnsäurehydrates zersezt.

§. 1638.

10) Fernere Verbindungen der Zinnsäure. Diese (B. I. S. 400) kommen in der Folge gehörigen Orts insbesondere noch vor.

§. 1639.

bb) Anwendung der Zinnsäure. In chemischer Hinsicht geht dieselbe wahrscheinlich in die Mischung mehrerer Emailarten (§. 1621) ein. Als mechanisches Hülfsmittel wird sie aber häufig zum Polieren der Gläser und anderer harten Körper verwendet. Doch bereitet man dieselbe zu dieser Absicht gewöhnlich mit weniger Sorgfalt, so daß sie also sehr wohl auch noch Zinnoryd, und zuweilen selbst Zinnorydul enthalten kann. Man erhitzt nämlich in Berührung mit der Luft schmelzendes Zinn, indem man das graue Häutchen ¹⁾, welches dabey entsteht, fleißig abnimmt, so lange, bis es gänzlich in ein graues Pulver (Zinnorydul) übergegangen ist, und glühet dasselbe hierauf mehrere Stunden hindurch unter fleißigem Umrühren in einem flachen Gefäße. Dabey nimmt es eine weiße, mehr oder weniger in's Graue oder Gelbe ziehende Farbe an, und wird unter dem Nahmen der Zinnasche verwendet. Eines reineren Präparats dieser Art wurde früher schon (§. 1632) gedacht.

1) Dieß Häutchen wurde ehemahls Zinnkräse genannt, und seine Absonderung als eine wesentliche Reinigung des Zinnes betrachtet. Herumziehende Zinnarbeiter wissen aber auch heut zu Tage noch aus diesem Vorurtheil Nutzen zu schöpfen; indem sie bey solchen Arbeiten, zu welchen der Besteller das Zinn selbst liefert, die Kräse recht fleißig abnehmen, und dann insgeheim durch Erhitzung mit kohligen Substanzen wieder zu metallischem Zinn reduciren.

§. 1640.

2) Zinn mit Phosphor. Das Phosphorzinn (phosphorhaltige Zinn) wird erzeugt: a) wenn man in kleinen Portionen eine hinreichende Menge Phosphor auf schmelzendes Zinn wirft, und dabey die Einwirkung der Atmosphäre verhindert; b) wenn man gleiche Theile Zinn und verglaste Phosphorsäure mit einander erhitzt, wobey ein Theil des Zinn's einen Theil der Phosphorsäure desoxydirt, und, nunmehr selbst oxydirt, mit der übrigen Phosphorsäure zu phosphorsaurem Zinnorydul zusammentritt (§. 1596), während ein anderer Theil des Zinn's mit dem eben reducirten Phosphor zum Phosphorzinn vereinigt wird. Dasselbe erscheint als eine metallisch glänzende Masse, welche im frischen Schnitt eine silberweiße Farbe zeigt, und so weich ist, daß sie mit dem Messer zerschnitten, und unter dem Hammer gefletscht werden kann (im letzten Falle jedoch allmählich in Blätter zerfällt). Sie bestehet nach Pelletier in 100 Gewichtstheilen aus

| | | | |
|--------------------|----|-----|----|
| Zinn | 80 | bis | 85 |
| Phosphor | 20 | » | 15 |

100 ; 100

und wird auf glühende Kohlen geworfen, oder überhaupt in eine höhere Temperatur gebracht, entzündet, indem sie zu phosphorsaurem Zinnoryd verbrennet.

§. 1641.

3) Zinn mit Schwefel. Nach der neuesten Meinung der Chemiker verbindet sich das Zinn in drey Verhältnissen mit dem Schwefel, und bildet Schwefelzinn im Minimum, Medium und Maximum. Wir werden in der Darstellung dessen, was über diese Verbindungen bekannt ist, derselben Ansicht folgen, und am Schlusse unsere eigene Meinung beyfügen.

§. 1642.

Das Schwefelzinn im Min. d. S. (schwefelhaltiges Zinn) wird erzeugt, wenn man 1 Th. Schwefel auf 3 Th. schmelzendes Zinn einträgt, und beyde wohl durcheinander rührt. Die Mischung erhitzt sich durch plötzliche Änderung der Wärmecapacität, und entzündet sich zuletzt. Nach dem Erkalten erscheint sie mit bleygrauer Farbe, ist strengflüssiger und spec. schwerer als das reine Zinn, und zeigt sich von blätterigem Gefüge und nicht selten in breiten flachen Nadeln krystallisirt. Sie ist zusammengesetzt aus

| | | n. Berz. ä. U. | Bischof u. Berz. n. U. |
|--------------------------|------------|----------------|------------------------|
| Zinn . . . | 1 Aquiv. = | 735,3 | » 1470,59 |
| Schwefel { | 1 Aquiv. = | 200,5 | » — |
| | 2 Aquiv. = | — | » 402,32 |
| 1 Aquiv. desselb. also = | | 935,8 | » 1872,91 |

in 100 Gewichtstheilen aus

| | n. Berzel. ä. U. | n. Bischof | n. Proust |
|--------------|------------------|------------|--------------|
| Zinn . . . | 78,6 | » 78,519 | » 80 |
| Schwefel . . | 21,4 | » 21,481 | » 20 |
| 100,0 | | » 100,000 | » 100 |
| | n. Pelletier | n. J. Davy | n. Bauquelin |
| Zinn . . . | 85 | » 78,55 | » 85,9 |
| Schwefel . . | 15 | » 21,45 | » 14,1 |
| 100 | | » 100,00 | » 100,0 |

und wird zerlegt: a) durch Salpetersäure, auf deren Kosten die beyden Bestandtheile in Schwefelsäure und Zinnoryd umgewandelt werden; b) durch Salzsäure, welche damit, durch Wasserzersetzung, salzsaures Zinnoryd bildet, während Schwefelhydrogen entweicht. Die Auflösungen der Alkalien äußern keine Wirkung darauf.

§. 1643.

Das Schwefelzinn im Medium (von Einigen Schwefelzinn im Max., von Anderen Schwefelzinn im Min.

genannt) erhält man: a) zufällig bey der Zerlegung des Schwefelzinn im Max. (S. 1644, a); b) wenn man Schwefelzinn im Min. mit Schwefel vermengt in einem zugedeckten Gefäße bis zum dunkelrothen Glühen erhitzt, damit der überflüssige Schwefel verflüchtigt werde. Dasselbe erscheint als eine graugelbe, metallisch glänzende Masse, und bestehet aus

| | | n. Verz. ä. U. | n. Bischof u. Verz. n. U. |
|------------------------|--------------|----------------|---------------------------|
| Zinn | . 1 Aquiv. | = 735,3 | » 1470,59 |
| Schwefel | { 1/2 Aquiv. | = 300,0 | » — |
| | { 3 Aquiv. | = — | » 603,48 |
| 1 Aquiv. desselb. also | | = 1035,3 | » 2074,07 |

in 100 Gewichtstheilen aus

| | n. Verzel. | n. Bischof |
|----------|------------|------------|
| Zinn | . 71 | » 70,904 |
| Schwefel | . 29 | » 29,096 |
| 100 | | » 100,000. |

Es wird zersetzt wie das vorige (S. 1642), und durch anhaltende Digestion mit Schwefelsäure, wobey Schwefelhydrogen gas entweicht, und der Rückstand in schönes Musivgold umgewandelt wird.

S. 1644.

Das Schwefelzinn im Maximum (Musivgold, unechtes Mahlergold), welches man für die dritte zwischen Schwefel und Zinn statt findende Verbindungsabstufung hält, wird zwar auch gebildet: a) durch langsame Erhitzung von 6 bis 8 Th. Zinnorydul (welches durch Salpetersäure oxydirt, oder auch aus dem salzsauren Zinnorydul durch Alkalien gefällt wurde) mit 4 Th. Schwefel, wobey Schwefel und schweflichte Säure entweicht, und schönes Musivgold im Rückstande bleibt; b) durch gleiche Erhitzung des Schwefelhydrogen-Zinnorydes (S. 1623); c) durch Erhitzung des salzsauren Zinnory-

duls mit Schwefel, wobey salzsaures Zinnoryd und überschüssiger Schwefel ausgetrieben wird, und Musivgold im Rückstande bleibt; d) durch Erhizung des salzsauren Zinnorydes mit Schwefel, wobey viel schweflichte Säure entbunden wird, und Musivgold im Rückstande bleibt; e) bey gleicher Behandlung einer Mischung aus gleichen Theilen Zinnober und Schwefelzinn im Min., wobey metallisches Mercur ausgeschieden, und Musivgold gebildet wird. — Aber gewöhnlich erzeugt man dasselbe auf complicirteren Wegen: f) wenn man gleiche Theile Zinn, Schwefel und salzsaures Ammoniak mit einander gemischt einer gelinden Destillation unterwirft, wobey Schwefelhydrogen und Hydrogenschwefel-Ammoniak ausgetrieben, und salzsaures Ammoniak sublimirt wird, während Musivgold im Rückstande bleibt; g) wenn man ein Amalgam aus 12 Th. Zinn und 3 Th. Mercur mit 7 Th. Schwefel und 3 Th. salzsaurem Ammoniak vermischt in einem verschlossenen Kolben (welcher bis über die Oberfläche der Mischung im Sandbade steht) anfangs einige Stunden hindurch gelinde, dann aber einige Stunden hindurch stärker (doch nur unter der Rothglühhize) erhizt, wobey Hydrogenschwefel-Ammoniak entweicht, und Zinnober, salzsaures Zinnoryd und etwas Musivgold sublimirt wird, während der größere Theil des letztern (gewöhnlich 17 Th.) im Rückstande bleibt; oder am besten: h) wenn man (nach Lhenard) 2 Th. Zinn, 2 Th. Mercur, $1\frac{1}{2}$ Th. Schwefel, und 1 Th. salzsaures Ammoniak verwendet, und übrigens auf die eben angezeigte Art verfährt. — In allen Fällen ist es eine nicht zu vernachlässigende Regel, daß man die Erhizung nur mäßig, und nie bis zum rothen Glühen steigere, weil sonst das erzeugte Musivgold wieder zerstört, oder, noch eh' es gebildet werden konnte, Schwefelzinn im Min. oder Med. erzeugt wird.

§. 1645.

Das auf solchen Wegen erhaltene Musivgold erscheint als ein schön goldgelbes, zuweilen ins Orange gelbe ziehendes metallisch glänzendes Aggregat von dünnen Blättern oder Schuppen, zuweilen auch sechsseitigen Tafelchen. Es ist geruch- und geschmacklos, fettig anzufühlen, an den Fingern abfärbend, an der Luft verwitternd, im Wasser und in Säuren (die oxydirte Salzsäure ausgenommen) unlöslich, und bestehet den neueren Meinungen zu Folge aus

| | | n. Berz. ä. U. | Bischof u. Berz. n. U. |
|--------------------------|------------|----------------|------------------------|
| Zinn | 1 Aquiv. = | 735,3 | » 1470,59 |
| Schwefel | 2 Aquiv. = | 400,0 | » — |
| | 4 Aquiv. = | — | » 804,64 |
| 1 Aquiv. desselb. also = | | 1135,3 | » 1275,23. |

In 100 Gewichtetheilen aus

| | n. Berzelius | Bischof | J. Davy | Pelletier |
|----------|--------------|-----------|---------|--------------|
| Zinn | 64,8 | » 64,635 | » 64 | » 65 » 60 |
| Schwefel | 35,2 | » 35,365 | » 36 | » 35 » 40 |
| | 100,0 | » 100,000 | » 100 | » 100 » 100. |

Zerfetzt wird es: a) durch Erhitzung, wobey schwefligsaures Gas entweicht, Schwefel sublimirt wird, und Schwefelzinn im Min. im Rückstande bleibt (geschieht die Erhitzung nur langsam und so vorsichtig, daß die Masse nicht schmelzen kann, so sublimirt sich anfangs nur Schwefel und etwas Musivgold, und man findet im Rückstande, wenn die Arbeit zur gehörigen Zeit unterbrochen wird, am Boden Schwefelzinn im Min., und darauf liegend eine dünne Schichte von Schwefelzinn im Med., die mit Musivgold bedeckt ist); b) durch Kochen mit salpétrigsaurer ox. Salzsäure (Königswasser), wobey es auf Kosten dieser Doppelsäure zu schwefelsaurem Zinnoxyd oxydirt wird; c) durch Kochen mit Kaliumoxydlauge, wobey dasselbe unter Wasserzersetzung aufgelöst, und in Schwefelhydrogen und Zinnoxyd umgewandelt wird, so daß beyde Produkte

mit dem Kaliamoxyd verbunden werden, und eine grünliche Auflösung bilden, welche durch Säuren zersezt Schwefelhydrogen-Zinnoxid fallen läßt.

Das Musivgold wird benützt: als Mahlerfarbe, indem es bald mit Gummiwasser aufgetragen, bald auch mit Oehlfirnissen unter dem Dosenlack befestiget, und bald zum Bronzieren des Holzes u. s. w. verwendet wird. Auch dient es zur Belegung der Reibzeuge an Electrifirmaschinen.

§. 1646.

Die älteren Meinungen über die Zusammensetzung des Musivgoldes sind von der hier vorgetragenen neueren Ansicht sehr verschieden, doch lassen sie sich im Allgemeinen darauf zurückführen, daß dasselbe eine Verbindung des Schwefels mit wenig oxydirtem (noch weniger als selbst im Drydul) Zinn sey. Zu dieser Meinung hielten sich die ältern Chemiker hauptsächlich aus dem Grunde berechtiget, weil durch die unmittelbare Zusammensetzung aus Schwefel und Zinn durchaus kein Musivgold erzeugt werden konnte, und fast immer bey der Bereitung dieses Präparates solche Substanzen angewendet wurden, in welchen das Drygen als Bestandtheil nachzuweisen war. Diesen Ansichten gemäß gab Pelletier die Zusammensetzung folgendermaßen an:

| | | | |
|--------------------------------|----|-----|----|
| wenig oxydirtes Zinn | 65 | bis | 60 |
| Schwefel | 35 | » | 40 |

100 100

Dessen ungeachtet geriethen aber die neueren Naturforscher auf die entgegengesetzte Meinung, indem sie sich hauptsächlich auf jenes Experiment, durch welches man aus Schwefelzinn im Min. und Zinnober (also aus vermeintlich durchaus kein Drygen enthaltenden Körpern) Musivgold bereiten konnte, und auf die von einigen Chemikern aufge-

stellte Behauptung stützen, daß reines Musivgold bey der Erhizung kein schwefligtsaures Gas von sich gebe. — Wenn wir jedoch bedenken, daß bey den meisten Versuchen anderer Chemiker durch Erhizung aus dem Musivgolde dennoch schwefligtsaures Gas entbunden werden konnte, und daß der Zinnober selbst seine Bestandtheile höchst wahrscheinlich in einigermaßen oxydirtem Zustande enthält (s. u. Mercur mit Schwefel); so können wir nicht umhin, in Erwägung auch der übrigen Umstände, der Meinung zu seyn: daß man die ältere Ansicht zu voreilig verlassen habe, und daß das Musivgold mit mehr Wahrscheinlichkeit (gleich der ähnlichen Zusammensetzung des Arseniks S. 1519, und übereinstimmend mit den Schwefellebern, B. II. S. 797) als eine Verbindung des nur wenig oxydirten Zinnes mit Schwefelorydul, oder vielleicht auch (analog der ähnlichen Verbindung des Schwefelantimons S. 1572) als eine Zusammensetzung aus Schwefelzinn und Zinnorydul angesehen werden könne. —

Sollte sich diese Voraussetzung, wie sich aus mehreren Umständen hoffen läßt, dereinst bestätigen: so wird man sodann auch um die Erklärung der Prozesse, durch welche das Musivgold gebildet wird, künftighin weniger verlegen seyn; denn man wird es begreiflich finden: daß bey a (S. 1644) die theilweise Desorydation des Zinnoryduls durch einen Theil des Schwefels bewerkstelliget, und dieser eben darum in schwefligte Säure umgewandelt werde; daß bey b (S. 1644) das Hydrogen des Schwefelhydrogens das Zinnoryd partiell desorydire und Wasser bilde; daß bey c (S. 1644) die Desorydation von einem Theile des Zinnoryduls durch die Erhebung des andern Theils zum Dryde erlangt werde u. s. w.; daß bey d (S. 1644), weil hier alles Zinn bereits hoch oxydirt ist, die partielle Desorydation durch den in schwefligte Säure übergehenden Schwefel veranlasset werde; daß bey e (S. 1644) das Drygen des in

Zinnober enthaltenen oxydirten Mercurus an das Zinn abgegeben, und eben darum metallisches Mercur ausgeschieden werde; daß bey f (S. 1644) die theilweise Oxydation des Zinnes durch die Zerlegung des im salzsauren Ammoniak enthaltenen Wassers bewirkt werde; daß ferner bey g und h (S. 1644) derselbe Erfolg Statt finde, jedoch mit dem Unterschiede, daß auch ein Theil des Mercurus zugleich oxydirt werde, und mit dem Schwefel verbunden Zinnober bilde; und daß endlich die Verwendung des Mercurus bey der Darstellung dieses Präparats nur die feine Zertheilung des Zinnes veranlasse, und sonst keinen andern Zweck habe.

§. 1647.

4) Zinn mit Selen. Zinn und Selen schmelzen nach Berzelius leicht zusammen, und bewirken im Augenblick der Vereinigung ein schwaches Leuchten (B. II. S. 440). Die Verbindung ist sehr voluminös, und hat eine graue Farbe und starken Metallglanz. Vor dem Löthrohre wird sie schnell zersezt, indem sich das Selen im oxydirten Zustande verflüchtigt, und Zinnoryd im Rückstande bleibt. Sie bestehet nach Berzelius (n. Ang.) aus

| | | | In 100 Gewichtstheilen. | |
|------------------------|------------------|---|-------------------------|-----------|
| 1 | Äquiv. Zinn . . | = | 1470,58 | » 59,72 |
| 2 | Äquiv. Selen . . | = | 991,82 | » 40,28 |
| 1 Äquiv. desselb. also | | | = 2462,40 | » 100,00. |

§. 1648.

5) Zinn mit Kalium. Bey einiger Erhizung, unter Ausschluß der Atmosphäre, vereinigt sich das Zinn sehr leicht, und unter schwacher Lichtentbindung, mit dem Kalium. Nimmt man dabey (dem Volumen nach) 1 Th. Kalium gegen $3\frac{1}{2}$ Th. Zinn, so erhält man eine Legirung, die leicht schmelzbar ist, einen feinkörnigen Bruch zeigt, weniger weiß und spröder ist als das reine Zinn, an der

Luft schnell oxydirt, und von dem Wasser, und noch rascher von wässerigen Säuren unter Ausscheidung von Hydrogen- gas mit Aufbrausen zerlegt wird. — Bey einem größeren Verhältniß des Kaliums wird die Mischung noch entzünd- licher als das reine Kalium, indem sie sich zuweilen an der Luft von sich selbst entzündet, was aber noch leichter ge- schieht, wenn sie gerieben wird.

§. 1649.

6) Zinn mit Natrium. Mit Ausschluß der At- mosphäre gelinde erhitzt geben 1 Th. (dem Volumen nach) Zinn und $\frac{1}{4}$ Th. Natrium eine weiße, sehr spröde, metal- lische Legirung, welche wie die vorige (§. 1648) durch die Luft, durch das Wasser, und durch wasserhaltende Säuren zerlegt wird.

§. 1650.

7) Zinn mit Arsenik. Sie verbinden sich sehr leicht, wenn man mit gehöriger Vorsicht das gepulverte Ar- senik in schmelzendes Zinn einträgt. Eine Mischung aus 15 Th. Zinn und 1 Th. Arsenik besitzt ein blättrig krystalli- nisches Gefüge, ist spröder als Zink und strengflüssiger als Zinn, verliert durch anhaltende Erhitzung an der Luft einen Theil des Arseniks im oxydirten Zustande, und wird durch Kochen mit Salzsäure dergestalt zerlegt, daß Arsenikhydro- gengas entweicht, und beyde Metalle oxydirt werden. — Mehr Arsenik machet das Zinn weißer und klingender als es an sich ist, aber auch viel härter und spröder.

§. 1651.

8) Zinn mit Antimon. Wenn man in 4 Th. schmelzendes Zinn 1 Th. vorher erhitztes Antimon einträgt, so vereinigen sich beyde zu einer sehr dehnbaren Legirung von weißer Farbe und einem geringeren spec. Gewicht, als

die Mittelzahl aus den spec. Gewichten beyder seyn würde. Eine Mischung aus gleichen Theilen beyder Metalle ist nur wenig dehnbar, und wird bey steigender Menge des Antimon's immer spröder (die Beymischung von einigen Procenten Bley machet die Mischung bey allen Verhältnissen sehr spröde; daher muß man, wenn die Legirung dehnbar seyn soll, vorzüglich auf die Wahl eines bleyfreyen Zinnes bedacht seyn). — Diese Mischung wird, nach mannigfaltigen Abänderungen im Mischungsverhältnisse, zur Fertigstellung der Platten für die Notendruckerer, und zu manchen andern Absichten, die ein festes Metall erfordern, verwendet. Auch dient sie ungewissenhaften Zingießern als Mittel zur Verfälschung des Zinnes (s. u. Bley mit Zinn).

Chaudet fand, daß, wenn in einer Legirung aus Zinn und Antimon das letztere nur $\frac{1}{20}$ der Mischung betrug, reine Salzsäure das Zinn gänzlich auflöste, ohne das Antimon anzugreifen. Auf diese Erfahrung gründete derselbe ein kurzes Verfahren zur Analyse solcher Legirungen, welches darin besteht: daß man die Mischung mit so viel reinem Zinn zusammenschmilzt, daß das in derselben enthaltene Antimon nur $\frac{1}{20}$ des Ganzen betragen kann, hierauf diese neue Mischung in Platten ausgießet, in Streifen zerschneidet, und mit einem Übermaß von Salzsäure digerirt; wobei sodann das Zinn aufgelöst werden, und zuletzt nur das Antimon allein (§. 1534, g) im Rückstande bleiben soll.

§. 1652.

9) Fernere Verbindungen des Zinnes. Diese (B. I. S. 238) kommen in der Folge bey den betreffenden Metallen insbesondere noch vor; wo auch von der mannigfaltigen Anwendung solcher Legirungen, wie auch von der Zerlegung derselben die Rede seyn wird.

§. 1653.

B) Gewinnung des Zinnes.

Man gewinnet das Zinn gewöhnlich aus seinem am häufigsten vorkommenden Erze, dem sogenannten Zinnstein; welcher zwar an sich selbst nur Zinnoryd, Aluminiumoryd, sehr wenig Eisenoryd, und zuweilen auch etwas Mangang- und Tantaloryd enthält; häufig verwendet man aber auch solche Erze, die mit andern, Schwefel, Kupfer, Eisen, Arsenik, und zuweilen auch Zink oder Bismuth enthaltenen Erzen mechanisch vermengt sind. — Das Erz wird zu dem Ende zuerst gelinde geröstet; theils, damit der Schwefel und das Arsenik ausgetrieben, hauptsächlich aber, damit die Cohäsion der Erztheile geschwächt werde, und durch Pochen und Schlämmen das fremde Gestein, Eisenoryd u. s. w. beseitiget werden könne. Der auf solche Art erhaltene Schlich wird dann, damit die Verflüchtigung des Schwefels und Arsens noch mehr befördert werde, noch einmahl mit Zusatz von Kohle (welche die etwa entstandene Arsenik- und Schwefelsäure in arsenigte und schwefelige Säure desorydirt, und eben darum flüchtiger machet) und anhaltender geröstet, und dann mit Zinnschlacke (von einer vorigen Arbeit) oder auch Kalk (welcher die etwa noch vorrathige Arsenik- oder Tantalssäure bindet) gemischt, und mit kleinen Kohlen belegt, mit Hülfe eines sanften Geblases, und unter möglichst vermindertem Andränge der Luft (die das Zinnorydiren könnte) ausgeschmolzen. Das bey dieser Arbeit abfließende Zinn wird wohl auch, da es immer mehr oder weniger mit fremden Beymischungen, und wenigstens mit oxydirtem Zinn verunreiniget ist, noch einmahl geschmolzen, und entweder in dünne Platten gegossen, die man zusammen rollet (Rollzinn), oder in Blöcke (Blockzinn), oder in Saine (Stangen zinn) ausgegossen *).

*) Dieß ist das Verfahren im Großen, so wie es der Berg- und Hüttenmann befolgt; zuweilen kann aber auch jeder an-

Das auf diesen Wegen dargestellte Zinn ist aber immer noch nicht ganz rein, sondern enthält, nach Verschiedenheit der Erze, aus welchen es geschieden wurde, oder auch durch Verfälschung, wenigstens einen kleinen Rückhalt fremder Beimischungen. — Das reinste im Handel vorkommende Zinn erhalten wir von Malakka (in abgestuften 4seitigen Pyramiden, beyläufig 1 Pfund schwer) und Banka (in Barren von 40 — 50 Pf.) aus Ostindien, und zunächst diesem aus England das sogenannte Grain-Zinn. Das englische Block- und Stangen-Zinn enthält ge-

dere Chemiker in den Fall kommen, Zinnerze auf ihren Gehalt an reinem Zinn prüfen zu müssen; und dieß kann wieder auf nassem oder auf trockenem Wege geschehen.

Auf trockenem Wege wird das Erz, wie bey der Arbeit im Großen, vorher geröstet, bis der Schwefel- und Arsenikgeruch gänzlich verschwindet, und dann mit $\frac{1}{4}$ seines Gewichtes Boraglas und $\frac{1}{4}$ Kalk, oder auch geradezu nur mit Kohle allein gemischt, und in einem mit Kohle ausgefütterten, über der Mischung mit Kohle ausgefüllten, und wohl verschlossenen Tiegel, durch, mit Hülfe des Gebläses während einer halben Stunde allmählich bis zum Weißglühen gesteigerte, Hitze reducirt.

Auf nassem Wege ist das Verfahren verschieden, je nach der Beschaffenheit des zu probirenden Erzes. Schwefelhaltige Erze (Zinnkies) werden geradezu in Königswasser (salpetrigtsaure oder Salzsäure) aufgelöst; der Zinnstein hingegen wird mit Kaliumoxydlauge gekocht. In beyden Fällen verdunstet man die Auflösung bis zur Trockenheit, löset den Rückstand wiederholt in Wasser, welches mit Salzsäure geschärft worden ist, auf, schlägt daraus das Zinn durch eingelegtes Zink metallisch nieder, oxydirt dieses dann, zur Entfernung der fremden Metalle (s. S. 1654) noch einmahl durch Digestion mit Salpetersäure, wäscht das Oxyd sorgfältig aus, trocknet es, und reducirt es endlich zur metallischen Gestalt, indem man es mit Kohlenpulver gemischt, im Kohlentiegel eingeschlossen, vor dem Gebläse, und unter sorgfältiger Abhaltung des Luftzutrittes erhit.

wöhnlich etwas Eisen, oft auch Kupfer. Das deutsche Zinn ist mit Eisen, und zuweilen auch mit Kupfer, Zink oder Wismuth verunreiniget. Fast alles Zinn aber enthält etwas Arsenik, und endlich findet man das käufliche Zinn fast ohne Ausnahme absichtlich mit Bley, und, wenn es schon in den Händen der Zinngießer gewesen ist, nicht selten auch mit Antimon versehen.

S. 1654.

Ganz reines Zinn verschafft sich der Chemiker, indem er käufliches gedrehtes Zinn in reiner Salzsäure auflöset (wobey, wenn Arsenik zugegen war, Arsenikhydrogengas entbunden wird), und so lange mit einem Überschuß des Zinnes digerirt, als noch etwas aufgenommen wird, dann aber die klare Flüssigkeit von dem am Boden liegenden schwarzen Pulver (welches in den meisten Fällen Arsenik ist, dennoch aber zuweilen auch hochoxydirtes Zinn, Kupfer, Bley, Antimon u. s. w. enthalten kann) absondert, durch darein gesetzte Zinkstangen metallisch, oder auch durch Kaliumoxydlauge im oxydirten Zustande fället, den wohl ausgewaschenen Niederschlag dann mit Salpetersäure digerirt, und bis zur Trockenheit eindampfet (damit das Zinn hochoxydirt und alle andern etwa eingemischten Metalle in leichtauslösliche salpetersaure Salze umgewandelt werden), und hernach mit durch etwas Salpetersäure geschärftem Wasser auswäscht (damit jene Salze hinweg geschafft werden), und endlich das getrocknete reine oxydirte Zinn (Zinnsäure) mit $\frac{1}{6}$ seines Gewichtes an Kohlenpulver gemischt, in einem mit Kohlenpulver ausgefütterten Schmelztiegel, den man oben mit Kohlenpulver angefüllt und mit einem passenden Ziegelstück und Lehm wohl verklebt hat, vor dem Gebläse erhitzt (damit das Zinn durch die Kohle desoxydirt, und zur metallischen Form reducirt werde).

S. 1655.

C) Prüfung des Zinnes auf fremde Beymischungen.

Das Zinn kann ursprünglich schon aus seinen Erzen mit andern Metallen, als: Arsenik, Bismuth, Zink, Eisen und Kupfer verunreiniget, oder auch späterhin im Handel und bey der Verarbeitung mit Antimon und Bley verfälscht worden seyn. Um diese Beymischungen zu entdecken, wird ein kleiner Antheil des zu beurtheilenden Zinnes geförnt oder gefeilt, und mit reiner mäßig starker Salpetersäure so lange in der Wärme behandelt, bis das ganze Metall zu einem weißen Pulver oxydirt worden ist (S. 1611). Die über diesem Pulver befindliche Flüssigkeit enthält nun alle fremden Metalle im oxydirten Zustande aufgelöst, das Antimon ausgenommen, welches, wenn es zugegen war, ebenfalls zur unauslösllichen antimonigten Säure oxydirt mit dem oxydirten Zinn am Boden liegen bleibt. In der überstehenden klaren Flüssigkeit wird man dann, durch die Anwendung verschiedener Reagentien, die verschiedenen Metalle erkennen. Das Antimon insbesondere entdeckt man am sichersten, wenn man einen Theil des zu prüfenden Metalls mit Schwefel und bas. carbonsaurem Kaliumoxyd zusammenschmilzt, dann im gepulverten Zustande mit Wasser aufkocht, und die filtrirte Flüssigkeit mit einer Säure versetzt; wobey, wenn Antimon zugegen war, ein orangefarbener Niederschlag (S. 1542) entstehen wird.

Oder man kann auch die oben (S. 1654) beschriebene Methode zur Darstellung des reinen Zinnes anwenden, und nachdem das Zinn als Oxyd abgefondert worden ist, sowohl den, bey der Auflösung in Salzsäure gebliebenen, Rückstand, den man zu dieser Absicht in Königswasser auflöset, als auch die, nach der wiederholten Oxydation des Zinnes übrig bleibende, salpetersaure Flüssigkeit mit angemessenen Reagentien weiter prüfen.

Gewöhnlich pflegt man das Zinn schon für rein zu halten, wenn es sich in Salzsäure ohne Rückstand auflöst, wenn es sich mit Salpetersäure ganz oxydiren läßt, und dabey 0,35 Gewichtszunahme gewinnt, und wenn die son dem Oxyde geschiedene Flüssigkeit weder mit Ammoniak übersättiget blau wird (also kein Kupfer enthält), noch mit schwefelsaurem Natriumoxyd einen Niederschlag erzeugt (welcher schwefelsaures Blei seyn würde).

Nicht selten pflegt man sich, wenn man bloß die Vermischung des Bleies in größeren Verhältnissen beyläufig erforschen will, auch sogar mit der hydrostatischen Probe, von welcher späterhin noch die Rede seyn wird (s. unter Blei mit Zinn), zu begnügen.

Das Zinn selbst zeichnet sich von andern Metallen vorzüglich dadurch aus, daß es aus seiner Auflösung in Salzsäure (S. 1590) durch Schwefelalkalien und Schwefelhydrogen schokoladebraun, durch Carbonazot-Eisenoxydul-Kaliumoxyd (blaus. Eisenkali) weiß, durch Gallustinctur gar nicht, und durch Goldauflösung purpurfarb (s. unter Gold) niedergeschlagen wird.

S. 1656.

D) Anwendung des Zinnes.

Das Zinn ist eines von jenen Metallen, die am häufigsten in nützliche Anwendung kommen. Wir verfertigen daraus Draht, Folien und Gefäße, und wenden es auch häufig zum Verzinnen (d. i. als Überzug auf andere Metalle), und zur Darstellung mehrerer Metalllegirungen (S. 1652) an.

Um Drähte und Folien daraus zu verfertigen, wird das Zinn vorher geschmolzen, und äußerst langsam wieder abgekühlt, damit die schnelle und tumultuarische Krystallisation, welche die Sprödigkeit desselben verursacht, vermieden werde. Dann wird es bey einer Temperatur, die

den Siedepunct des Wassers nur wenig übersteiget, durch die gewöhnlichen mechanischen Hülfsmittel zu Draht gezogen, oder zu Folien gewalzt. Beyde besitzen eine ungemein große Biegsamkeit, und erstere qualifiziren sich dadurch vorzüglich zur Verfertigung des Dorns in den elastischen Cathetern, und letztere, als Staniol, unechtes Silber, Schlag Silber, zur Belegung hölzerner, electriccher und anderer Geräthschaften, zur Spiegelbelegung (s. Mercur mit Zinn) u. d. gl.

Die Gefäße werden aus dem Zinn in der Regel durch das Eingießen in steinerne oder metallene Formen erzeugt, und dienen theils als Küchen- und Tischgeräthe, theils als chemische Arbeitsgefäße bey verschiedenen Künsten und Gewerben, als z. B. die Färbekessel bey der Bereitung solcher Farbeflotten, die von andern Metallen falsch nuanzirt werden würden, die Abdampfgeräthschaften zu chemischen und pharmaceutischen Arbeiten, die Destillir- und Verdichtungs-Apparate in den Branntweimbrennereyen und Liqueurfabriken u. s. w. — Zu allen diesen Arbeiten sollte man eigentlich nur das reine, oder doch mindestens mit andern Metallen so wenig als möglich versetzte Zinn anwenden, da jede fremde Beymischung, wie wir in der Farbenchemie so deutlich bemerken, nachtheilig einwirkt, und bey dem Gebrauch in der Küche, wenn auch der schädliche Einfluß auf die Gesundheit sich nicht so schnell, wie die Reaction der Pigmente, manifestirt, wohl noch mehr zu fürchten ist. Ein altes Gesetz erlaubt indessen den Zinngießern in den meisten Ländern (wahrscheinlich weil sich das Zinn hierauf bequemer arbeiten läßt) den Zusatz von $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{6}$ Bley, und gibt leider eben dadurch ungewissenhaften Zinngießern Gelegenheit, den Zusatz des wohlfeileren Bleyes um so fecker bis zum drey-, vier- und mehrfachen des erlaubten Quantums zu steigern, als auf einer Seite das Publikum nur selten hinter den Betrug kommen kann, und als es auf der an-

bern selbst bey der Entdeckung desselben dem Zinnarbeiter an tausend Ausflüchten gar nicht mangelt. — Sicher würden alle Regierungen diesem Unfug längst schon ein Ziel gesetzt haben, wenn derselbe nicht von den Chemikern selbst dadurch unterstützt worden wäre, daß mehrere unter ihnen behaupteten: eine gewisse Menge Bley werde durch seine Legirung mit dem Zinn gegen den Einfluß der meisten Auflös mittel vollkommen geschützt, und (wie sie durch den Calcul darzuthun bemüht waren) die Menge des auf einmahl an die Speisen zc. übergehenden Bleyes müsse, selbst wenn bey dem Gebrauch mit Bley legirter zinnener Gefäße in der Küche das Bley wirklich nach und nach consumirt werde, so höchst unbedeutend seyn, daß sie in Sanitätsrück sichten kaum einige Aufmerksamkeit verdienen könne. Dagegen haben nun aber wieder andere Chemiker, und unter diesen ganz neuerlich John ¹⁾ dargethan, daß das mit $\frac{1}{3}$ seines Gewichtes Bley legirte Zinn vom Essig, von sauren Speisen zc. allerdings angegriffen, und während das Zinn zum unauflö slichen Oxyde oxydirt werde, das Bley in die Auflösung übergehe; und solche Erfahrungen berechtigen uns also zu dem aufrichtigen Wunsche: daß die Verfälschung des Zinnes mit Bley um so mehr ganz und gar, und um so schärfer verbothen werden möge, als uns, selbst wenn das Zinn eine gewisse Menge Bleyes wirklich schützen könnte,

¹⁾ Der Verfasser selbst hat mehrere Mahle den Fall gesehen, daß aus unreinem Zinn gefertigte Condensatoren bey der Destillation des Branntweins, welcher bekanntlich anfangs auch etwas Essigsäure enthält, an der innern Oberfläche mit einem braunen Pulver (ohne Zweifel nach der Auflösung des Zinns übrig gebliebene fremde Metalle) überzogen wurden, und ein unausstehlicher Geruch die Entbindung von Arsenikhydrogen, die braune Trübung des Destillats durch Schwefelhydrogen aber die Auflösung des Bleyes nicht verkennen ließ.

diese Eigenschaft des Zinnes aus dem Grunde nicht beruhigen kann, weil das vorgeschriebene Verhältniß des Bleyzuges nur zu häufig von den Zinngießern überschritten wird; als ferner der Zinngießer, wenn er einmahl das vorgeschriebene Verhältniß des Bleyzuges vergißt, zur Deckung dieses Versehens auch noch ein zweytes giftiges Metall, das Antimon (s. unter Bley mit Zinn) hinzuzusetzen gezwungen wird; als wir ferner von den bekannten giftigen Eigenschaften des Bleyes selbst bey den kleinsten Quantitäten, wenn diese fortwährend den Verdauungsorganen zugeführt werden, nachtheilige Folgen befürchten können; und als endlich durchaus kein vernünftiger Grund aufzufinden ist, um dessentwillen eine dem Mißbrauch Thür und Thor so sehr öffnende Verfälschung fernerhin geduldet werden mußte.

Verzinnung nennen wir einen auf der Oberfläche anderer Metalle haftenden, dünnen Überzug von Zinn. Er wird auf Kupfer (und Kupferlegirungen) und auf Eisen und Bley gesetzt, theils um die Oberfläche dieser Metalle gegen die Einwirkung der Luft und saurer und salziger Flüssigkeiten zu schützen, theils auch um demselben ein gefälligeres, dem Silber ähnliches Ansehen zu verschaffen; und das zu besorgende Verfahren ist dabey verschieden, nach der Verschiedenheit dieser Metalle und der daraus gefertigten Gegenstände. Bey allen hat man jedoch vorzüglich darauf zu sehen, daß die zu verzinnende Oberfläche von oxydirten Theilen vollkommen rein gemacht werde, damit das Zinn, welches nur von metallischen, nicht aber von oxydirten Theilen chemisch angezogen wird, allenthalben anhaften könne.

Kupferne Gefäße werden zur Verzinnung entweder durch Scheuren mit Sand, oder durch das Abschaben mittelst eines scharfen Schabeisens vorbereitet, und oft auch noch mit sauren Beizen (als: in saure Gährung versetztes Gerstenschrot, Weinlager, Essig, mit Schwefelsäure ge-

schärftes Wasser u. d. gl.) gereiniget. Um dann auf das solchergestalt blank gemachte Kupfer das Zinn aufzutragen, verfahren die Kupferschmiede und Verzinner gewöhnlich so: daß sie das zu verzinnende Gefäß bis zum Schmelzpunkte des Zinnes (damit das geschmolzene Zinn in demselben nicht zu schnell erhärten könne) erhitzen, und zur Verhütung der Oxydation mit etwas Colophonium bestreuen, dann aber geschmolzenes Zinn (wenn man das Zinn in dem zu verzinnenden Gefäße selbst schmilzt, so ist es der Arbeit darum nachtheilig, weil durch die erforderliche stärkere Erhitzung einzelne Stellen des Kupfers oxydirt werden, und dann das Zinn nicht mehr annehmen) in dasselbe gießen, und mit Berg oder mit wollenen Lappen anreiben, und zugleich das Gefäß immerwährend so bewegen, daß diejenige Stelle, auf welcher das Zinn eben angerieben wird, dem Feuer am meisten ausgesetzt ist. Das Zinn, dessen man sich bey dieser Arbeit bedient, wird aber in der Regel mit $\frac{1}{3}$ Bley legirt, weil es dadurch leichtflüssiger wird, und eben aus diesem Grunde die Verzinnung auch bequemer aufzutragen ist, und schöner ausfällt. Alle Besorgnisse, welche am Eingang dieses §. über jene Gefäße, die aus mit Bley legirtem Zinn verfertigt werden, angeführt wurden, treffen jedoch auch diese Art der Verzinnung, da sie eben so durch ihren Bleygehalt dem Verdachte einer nachtheiligen Einwirkung auf die Gesundheit unterworfen ist ¹⁾.

¹⁾ Merkwürdig ist die bey dieser Art der Verzinnung gemachte Erfahrung: daß das Bley und Zinn (eine neue Stufe für das Gefäß der chemischen Äquivalenz) in bestimmten Verhältnissen auf dem Kupfer befestiget wird. Daher denn auch nach gescheneher Verzinnung in der übrig bleibenden Zinnlegirung meistens ein neues Mischungsverhältniß obwaltet, und z. B. Zinn, welches nur wenig Bley enthielt, wenn es zum Verzinnen gebraucht wird, einen Rest hinterläßt, welcher noch weniger, und nach Verhältniß wohl auch gar keinen Bleygehalt zeigt.

Viel zweckmäßiger verfähret man daher, wenn man bey der Verzinnung möglichst reines Zinn anwendet. Dabey reichert man aber mit dem oben erwähnten Colophonium nicht aus, weil dieses nur das Bley- und Zinnoryd, nicht aber auch das bey der (zur Schmelzung des reinen Zinnes erforderlichen) höheren Temperatur entstehende Kupferoryd reduciren kann; und es ist daher nothwendig, daß man sich an die Stelle desselben des Salmiaks bediene, welcher hier mehr entspricht. Man wendet dazu den sublimirten, und am besten einen mit Oehltheilen verunreinigten Salmiak an, den man entweder während dem Aufreiben des geschmolzenen Zinnes nach Bedürfniß von Zeit zu Zeit in Pulverform auf die zu verzinnenden Stellen streuet, oder besser noch in Wasser auflöset, und mit dieser Auflösung das blanke Gefäß überstreicht, und rasch über dem Feuer trocknet, damit das nach der Verflüchtigung des Wassers zurückbleibende Salz, auf allen Stellen vertheilt, eine Decke bilde, und somit den Andrang der Atmosphäre verhüte. Der Salmiak nützet aber hierbey auch in chemischer Hinsicht in doppelter Beziehung, indem durch die salzigen Theile desselben das etwa entstandene Kupferoryd aufgelöst, und zugleich durch seine öhlichen Theile (und wohl größtentheils auch durch das Berg oder die wolleenen Lappen, welche zum Anreiben gebraucht werden) das oxydirte Zinn reducirt wird. — Die mit reinem Zinn und Salmiak bewerkstelligte Verzinnung ist übrigens nie so glänzend und glatt, als die mit bleyhaltigem Zinn bewirkte, sondern immer mehr oder weniger von mattem und förnigem Ansehen; dagegen aber hat sie immer eine weißere Farbe, und ist fester und haltbarer, und von jedem Verdachte der Vergiftung frey.

Zu einigen Arten der schönsten englischen Verzinnung soll man sich auch einer Legirung aus 1 Th. Wismuth, 1 Th. Zinn, 1 Th. Messing, und 10 Th. Zinn bedienen, und sie auf die Art auftragen, daß man die blanken Gefäße

zu wiederholten Malen abwechselnd in die geschmolzene Legirung eintauchet, dann mit Salmiak bestreuet, wieder eintauchet, und mit Berg anreibt, u. s. w.

Kupferhältige Legirungen werden bey der Verzinnung gewöhnlich eben so behandelt wie das reine Kupfer.

Messingwaaren insbesondere lassen sich aber auch auf einem andern, mehr chemischen, Wege verzinnen. Sie werden nämlich zu dieser Absicht, nachdem ihre Oberfläche rein gemacht worden ist, in einem zinnernen oder doch verzinneten Kessel zwischen blanke Zinnplatten geschichtet, mit Weinstinauflösung übergossen, und dann so lange gekocht, bis sie durch eine hinreichend weiße Farbe die vollkommene Verzinnung zeigen. Dabey wird das Zinn, unter Mitwirkung des zu verzinnenden Metalls ¹⁾ von der überschüssigen Säure des Weinstins aufgelöst, und bildet damit ein Salz, welches sich sogleich wieder, nach den Gesetzen der chemischen Verwandtschaft, dergestalt zerlegt, daß auf der Oberfläche des Messings metallisches Zinn niedergeschlagen, und dagegen aus der Mischung des Messings etwas Zinn aufgelöst wird. — Auf diese Art geschieht auch die Verzinnung messingener Nadeln in den Nadelnfabriken. Man reiniget die Nadeln nämlich vorher durch das Kochen mit Weinstinauflösung, schichtet sie darauf dergestalt in einen, am Boden mit einem eisernen Kreuz versehenen, zinnernen oder gut verzinneten kupfernen Kessel ein, daß unten eine blanke Zinnplatte, darauf eine 4 Linien dicke Schichte der Nadeln, die man mit etwas Weinstin bestreuet, dann wieder eine Zinnplatte u. s. f. zu liegen kommt, übergießet das Ganze mit Weinstinauflösung, und unterhält diese ei-

1) Das zu verzinnende Metall wirkt hier durch die Störung des electrischen Gleichgewichtes (B. II. S. 408), und befördert auf diese Art die Zersetzung des Wassers und Oxydation des Zinnes, welches bekanntlich geradezu von der Weinstinsäure nicht angegriffen werden würde.

nige Stunden hindurch im Kochen; worauf man die Nadeln schön verzinnt findet, und nur noch durch Abwaschen mit Wasser und Abreiben mit trockenen Sägespänen oder Kleien (was in eigens dazu eingerichteten Kollfässern geschieht) zu reinigen hat.

Das Eisen wird in der Hauptsache auf dieselbe Art wie das Kupfer verzinnt, mit dem Unterschiede jedoch, daß man, weil es bey diesem Metalle hauptsächlich auf die Verhütung des Rostens ankommt, dasselbe in der Regel auf seiner ganzen Oberfläche mit Zinn überzieht, indem man es entweder in das, in größern Massen in eisernen eingemauerten Kesseln, und zur Verhütung der Oxidation unter einer Decke von geschmolzenem Talg (oder überhaupt Fett), schmelzende Zinn eintauchet, oder auch durch andere Handgriffe auf allen Seiten mit schmelzendem Zinne in Berührung bringet.

Ganz kleine eiserne Gegenstände, als: Nadeln, Stifte, Nägel, werden vorher mit Essig gebeizt, oder durch irgend ein anderes Sauerwasser von dem auf der Oberfläche haftenden Eisenoxydul gereinigt, dann aber in einem wohl zu verschließenden irdenen oder eisernen Topfe bis zum Schmelzpunct des Zinnes erhitzt, und endlich mit Zinn und etwas Salmiak so lange geschüttelt, bis das Zinn an allen Stellen haftet.

Größere Gegenstände, als: Steigbügel, Thür- und Fensterbeschläge, Eisenblech &c. werden auf die Art verzinnet, daß man sie, nachdem sie vollkommen blank gemacht worden, so oft in schmelzendes Zinn eintauchet und nachher mit Berg anreibt, bis sie ganz mit Zinn überzogen sind.

Die Verzinnung des Eisenbleches insbesondere erfordert, wenn sie zweckmäßig bewirkt werden soll, eine vorzügliche Aufmerksamkeit; denn wenn gleich eine an verschiedenen Stellen etwas ungleiche Zinnlage bey den vorhin er-

wähnten Gegenständen leicht zu übersehen seyn würde, so ist sie dagegen bey den größern Flächen des Bleches um so auffallender. Einer sorgfältigern Behandlung in dieser Hinsicht, und auch dem Umstande, daß man dem Zinne kein Bley (vielleicht aber andere Metalle) zusetzet, verdanket ohne Zweifel das englische verzinnete Eisenblech seine allgemein anerkannten Vorzüge. Das Verfahren ist übrigens nicht nur in verschiedenen Ländern, sondern selbst in verschiedenen Blechwerken eines und desselben Landes einigermaßen verschieden.

In Deutschland und Böhmen geschieht die Verzinnung auf folgende Art. Die Eisenbleche werden vorher durch abwechselnde Behandlung mit stärkern und schwächern Weizen (aus gegohrnem Rockenschrot, saurer Milch, oder höchst verdünnter Schwefel- oder Salzsäure) gebeizt, nach 2—3 Tagen aber mit Sand und Wasser vollkommen gescheuert, und (damit das Rosten verhütet werde) bis zum fernern Gebrauch unter Wasser aufbewahrt. Dann werden in einem gußeisernen Kessel (bey kleineren Quantitäten erhält dieser die Form eines schmalen und breiten viereckigen Kastens, oder eines Parallelepipedums) 18 Zentner Zinn, welches 28 Pfund Kupfer enthält, geschmolzen und (zur Abhaltung der Atmosphäre) mit einer Fettschicht überdeckt. In diesen Kessel werden ferner bey 200 Tafeln des gebeizten, und vorher abgetrockneten, Bleches auf einmahl eingetaucht, nach einer Viertelstunde mit Zangen herausgeholt, in dem sehr geheizten Locale auf eisernen Stangen horizontal ausgelegt, und dann wieder jedes Stück einzeln, in einem zu dieser Absicht im Kessel durch eine Scheidewand abgetheilten Raume, in das schmelzende Zinn getaucht, schnell wieder heraus gezogen, auf ein Gerüst gelegt, und zuletzt endlich erwärmt und mit Haferkleye und Leinwand abgerieben. — Auf einigen Blechwerken soll man auch an die Stelle des Kupfers dem Zinne Antimon zusetzen.

In England gehet man bey weitem umständlicher zu Werke. Schon die Bleche werden mit großer Sorgfalt aus geschmeidigem Stangeneisen gehämmert und gewalzt, dann aber abgeschuppt; welches auf die Art geschieht, daß man die Bleche etwas gebogen in einem eigenen Flammofen der Wirkung des Feuers so lange aussetzet, bis auf der Oberfläche eine dünne Lage Eisenoryduls gebildet wird, die man dann wieder dadurch, daß man die Bleche in eine Mischung von 1 Th. Schwefelsäure und 27 Th. Wasser tauchet, und hernach durch plötzliches Einschleiben in einen bis zum Rothglühen erhitzten Ofen, abspringen läßt. Die solchergestalt vom Dryde größtentheils reinen Bleche werden hierauf gehämmert, und noch einmahl kalt gewalzt, dann 12 Stunden lang in (durch Kleye) gesäuertem Wasser gebeizt, dann so lange (gewöhnlich 1 Stunde), bis sie vollkommen glänzend erscheinen, in verdünnter Schwefelsäure hin und her bewegt, dann mit Wasser, Sand und Hauf geschauert, und endlich bis zur fernern Bearbeitung unter Wasser aufbewahrt. — Bey der Verzinnung selbst verfährt man auf folgende Art. Die Bleche werden zuerst in geschmolzenes Fett (gewöhnlich Talg) eingetaucht, dann in das unter einer Lage Fett schmelzende Zinn, in welchem sie (gewöhnlich 300 St. auf einmahl) bis zur gehörigen Aufnahme des Zinnes (gewöhnlich 1 1/2 Stunden) bleiben, und hierauf herausgezogen und zum Abfließen des Zinnes auf einen Rost gestellt. Darauf folget das sogenannte Waschen, welches, zur Entfernung des an einzelnen Stellen noch haftenden überflüssigen Zinnes, auf die Art geschieht, daß man jedes einzelne Blech mittelst einer Zange so lange in reines (in einem zweyten Gefäß) schmelzendes Zinn eintauchet, bis die darauf haftende Verzinnung ebenfalls schmilzt, dann herausziehet, auf beyden Seiten mit einer Haufbürste das überflüssige Zinn abbürstet, daß man es ferner noch einmahl in schmelzendes Zinn eintauchet, schnell wieder herausziehet,

und in heißem Fett so lange eintauchet, bis das überflüssige Zinn (welches an der Luft zu schnell erhärten würde) abgeflossen ist, dann aber (damit nicht zu viel Zinn abfließe) schnell wieder herausziehet, und in einem erhitzten Topfe zum Abkühlen einsetzet. Die Bleche erscheinen nun sehr rein verzinnt, bis auf einen kleinen Wulst, welchen das abfließende Zinn während dem Erkalten am untern Theile gebildet hat, und welchen man dadurch beseitiget: daß man die Bleche mit diesem Theile (aber nicht tiefer) abermahls in schmelzendes Zinn tauchet, und durch einen starken Schlag mit einem hölzernen Stabe auf das eben herausgezogene Blech, das überflüssige Zinn abfallen machet. Die Bleche werden endlich noch durch Reiben mit Kleye vom Fette gereiniget ¹⁾.

¹⁾ Eine eigene Art verzinnter Blechwaare, die ganz neuerlich unter dem Nahmen des gemohrten oder geflammten Metalls (*Moiré métallique*) aus Frankreich zu uns gekommen ist, hat durch ihr krystallinisches, seidenartig-metallisch glänzendes Ansehen, im Publikum sehr viel Beyfall gefunden. Die Darstellung dieser Waare beruhet auf der großen Neigung des Zinnes zur Krystallisation, und wird im Wesentlichen auf die Art hervorgebracht, daß man das verzinnte Blech, nachdem es mit Aschenwasser sorgfältig gereiniget worden ist, so lange in höchst verdünnte Schwefel-, Salpeter- oder Salzsäure (oder auch in Mischungen aus diesen Säuren) legt, bis die Oberfläche desselben, ohne Zweifel dadurch, daß, nach den verschiedenen Lagen der Krystallisation, einige Theile mehr, andere weniger aufgelöst oder auch oxydirt werden, krystallinisch erscheint. Die Mannigfaltigkeit der hierbey zum Vorschein kommenden Formen kann aber bis ins Unendliche wechseln, weil auch die kleinsten Abänderungen in der Manipulation auf die Krystallisation Einfluß haben können; und auf diesen Umstand gründet sich größtentheils das wellenförmige, gefamnte, gewässerte, gefleckte, eingesprengte, gestrickte und farrenkrautartige Gefüge der Krystallisation, welches wir in vorzüglic

In der neueren Zeit hat man endlich auch das Blei zu verzinnen angefangen, und zwar vorzüglich das gewalzte;

cher Schönheit an dem französischen *Moiré métallique* erblicken. Die Ursachen dieser Verschiedenheit liegen übrigens theils in fremden, dem Zinne beigemischten, Metallen, theils auch nur in der mechanischen Störung oder Begünstigung der Krystallisation; und man kann folglich, wenn man diese Umstände genau studirt und beobachtet, auch willkürlich zu bestimmende Figuren auf dem Bleche erzeugen. So z. B. entstehet schon eine verschiedene Form der Krystallisation auf der ganzen Fläche der Bleche, wenn mit dem Zinn, noch vor der Verzinnung, auch noch so wenig von andern Metallen, als: Silber, Zink, Arsenik, Kupfer, Antimon u. s. w. verschmolzen wird, oder wenn man die bereits verzinnnten Bleche bis zum Schmelzen der Zinndecke erhitzt, und dann langsamer oder schneller erkalten läßt; und in den auf diese Art (nach Verschiedenheit des Verfahrens) eigenthümlichen, aber gleichförmig krystallisirten Feldern entstehen wieder einzelne und symmetrische Figuren von ganz veränderter Krystallisation, wenn man an einzelnen Stellen oder in geraden oder schlangenförmig gewundenen Linien in Kreisen u. s. w., mit Hilfe einer Lichtflamme, oder der Stichtlamme der Löthlampe, oder des Löthkolbens, das auf den Platten haftende Zinn zum Schmelzen bringet, und unter verschiedenen Umständen wieder erkalten läßt, u. s. w.

In England hat man bereits auch Staniol, welcher auf diese Art moirirt ist. Das bey dessen Darstellung befolgte Verfahren ist zwar noch nicht bekannt; doch läßt sich, bey dem Umstande, daß die dünnen Staniolplatten, wenn sie auch noch so vorsichtig geschmolzen werden, während dem Erkalten ungangz stocken, vermuthen, daß dabey die Absicht nur allein durch fremde, dem zu Staniol zu verarbeitenden Zinn zugesetzte, Metalle erreicht werde.

Ob außer den eisernen auch Platten aus andern Metallen, wenn sie verzinnt werden, der Moirirung fähig seyen, hat man einige Zeit hindurch bezweifeln wollen. Dem ist indessen nicht so; denn dem Verfasser selbst ist ein Fall vorgekommen, daß eine messingene Pfanne, in welcher eine mit

damit es, wenn man sich desselben zum Einpacken des Tabacks, der Vanille &c. bedienet, gegen den Verdacht eines schädlichen Einflusses verwahrt werde. Man erreicht diese Absicht schon, wenn man die zu verzinnenden noch dicken Bleiplatten mäßig erhitzt, dann dünnere und ebenfalls erhitzte Zinnplatten von gleicher Größe darauf leget, und beyde durch ein Walzwerk gehen läßt; die hierbey statt findende Verzinnung hält so fest, daß man das auf diese Art belegte Blei zu dünnen Folien auswalzen kann, ohne eine Trennung beyder Metalle besorgen zu müssen.

Neuerlich hat Thomas Dobbs in England auf eine Methode zur Verzinnung des Bleies ein Patent genommen, die im Wesentlichen darauf beruhet, daß man die zu verzinnenden bleyernen Röhren, Bleiblöcke, Bleiplatten &c. noch heiß aus dem Model, in welchen sie gegossen wurden, nimmt, mit Harz, Hanf und etwas geschmolzenem Zinn bis zur vollkommenen Verzinnung reibt, dann sogleich in größeren Formen oder Modeln noch so viel Zinn, als man aufsetzen will, darauf gießet, und sie endlich nach dem Erfalten auf Walzwerken &c. nach Belieben weiter strecket oder bearbeitet u. s. w.

Zinnauflösung verfezte Farbbrühe gekocht wurde, nachher an ihrem Boden schön moirirt gefunden wurde.

Ob ferner massive Metalle, z. B. aus Zinn gegossene Gefäße moirirt werden können, ist zwar noch nicht hinlänglich untersucht worden; doch scheint es: daß hierbey aus dem Grunde nur ein ungünstiger Erfolg zu erwarten seyn werde, weil an solchen Zinnarbeiten das krySTALLINISCHE Gefüge der Oberfläche schon durch das Abdrehen ganz zerstört werden muß. Es kommt aber allerdings darauf an, zu versuchen, ob nicht vielleicht in sehr glatten Formen gegossenes Zinn, welches mithin nicht abgedreht werden darf, durch Säuren gebleicht, der Absicht entsprechen werde.

J. 1657.

E) Allgemeine Bemerkungen über das Zinn.

Das Zinn kommt nur an wenigen Orten, gewöhnlich nur in geringer, seltener in größerer Menge, und gewöhnlich im oxydirten Zustande, im Zinnsteine, und viel seltener mit Schwefel vererzt als Zinnkies in der Natur vor. Das Verhalten dieses Metalles und seiner Verbindungen ist, obwohl man dasselbe schon seit Jahrhunderten kenne, größtentheils nur in der neuern Zeit erforscht worden, weil die Alchemisten wenig Hoffnung hatten, in demselben ihre Rechnung finden zu können. Übrigens lassen sich über die Einfachheit dieses Metalles dieselben Meinungen hegen, deren oft schon (B. III. S. 1003) gedacht worden ist ¹⁾.

¹⁾ Literatur. Proust über das Zinn, in Schweiggers Journ. B. VIII. S. 481, und in Gehlen's n. Journ. B. I. S. 249. — Berzelius über das Zinn, in Schweiggers Journ. B. V. S. 284. — Geschichte des Zinn's, in John's Chem. Schriften, B. II. S. 277. — Maquer's chem. Wörterb. T. VII. S. 371. — Baumé's escl. Experimentalchemie, B. V. S. 334. — Lampadius über das Zinnschmelzen, in dessen Samml. pract. chem. Abhandl. B. III. Nro. 2. — Schrader's Versuche mit verschiedenen Zinnarten, in Buchner's Repertor. d. Pharmac. B. IV. S. 375. Auch B. III. S. 3. — Über Zinnlegirungen und deren Schmelzbarkeit. Schweiggers Journ. B. XVIII. S. 280. B. VII. S. 53. B. XX. S. 51, 367, 377. — Meißner's Aräometrie, Th. I. S. 59. — Über das Musivgold, v. Crell's Chemischen Annal. 1793. I. S. 89. 1797. I. S. 46. — Gehlen's n. Journ. B. I. S. 255. — Thenard Elémens de Chimie. Tom. II. p. 84. — Thomson's Annal. of Ph. Vol. II. p. 3. Journ. für Chem. u. Phys. B. VI. S. 305. — Über Verzinnung. Ausführliche Anleit. z. Verzinnung v. d. Gebr. Cravenhorst, Braunschw. 1774. — Principes de l'art

de faire le fer blanc, in Mém. de l'Acad. roy. des scienc.
1725. p. 102. — Über Verzinnung des Eisenble-
ches vorzüglich, Dingler's polytechn. Journal, B. IV.
S. 441. — Über Verzinnung des Bleyes. Eben
daselbst S. 461. — Über das Moiré métallique.
Zohn's chem. Wörterb. B. V. S. 394. — Altmütter
in Jahrb. des k. k. polytechn. Instit. in Wien, f. d. Jahr
1819. B. I. S. 94.

Neun und zwanzigste Unterabtheilung.

T e l l u r.

S. 1658.

Tellur (Tellurmetall, Sylvan) wird ein eigenthümliches Metall genannt, dessen Daseyn, in einem Erze desselben, dem sogenannten Weißgolde, Müller von Reichenstein schon im Jahre 1782 erwies, dessen Eigenthümlichkeit jedoch Klaproth nur erst im Jahre 1798 näher bestimmte und über allen Zweifel erhob. Im isolirten Zustande (d. i. als Aräoid) erscheint dasselbe als eine stark glänzende metallische Substanz, von zinnweißer in's Bleugraue sich neigender Farbe. Im Bruche zeigt es ein blättriges Gefüge mit stark spiegelnden Bruchflächen; auch ist es so spröde, daß es sich leicht pulverisiren läßt, und besitzt ein spec. Gew. (nach Klaproth) = 6,115, (n. M. v. Reichenstein) = 6,343. In der Hitze schmilzt es noch vor dem Glühen, und zwar früher als Antimon, und später als Bley, und nimmt bey ruhigem Erkalten eine krySTALLINISCHE Oberfläche an. In verschlossenen gläsernen Gefäßen einer noch höhern Temperatur ausgesetzt, kommt es ins Sieden und sublimirt sich in glänzenden Tröpfchen an der Wölbung der Gefäße. Es oxydirt sich weder an der Luft noch im Wasser bey der gemeinen Temperatur. In Berührung mit der Atmosphäre stark erhitzt, oder auf einer Kohle der Einwirkung der Löthlampenflamme ausgesetzt, wird es aber mit Hestigkeit entzündet, und verbrennet mit lebhafter, lichtblauer, am Rande grünlicher Flamme zu ei-

nem wie Rettig riechenden grauweißen Dampfe, welcher sich bey dem Erkalten zu dem späterhin zu erwähnenden Telluroxyde verdichtet.

§. 1659.

A) Verbindungen des Tellurs.

Im zweyten Grade der chemischen Anziehung tritt es, wenn es durch Erhizung flüssig ist, mit andern Metallen in gegenseitige Auflösung.

An energisch-chemischen Verbindungen desselben hingegen kennet man nur noch die folgenden, bey deren Entstehung es sich als chemisches Äquivalent (n. Berz. ä. U.) = 403,24, (n. Bischof) = 406,50 verhält.

§. 1660.

1) Tellur mit Oxygen. Man kennet zur Zeit nur noch ein Oxyd des Tellurs (über die Vermuthung, daß auch ein Oxydul existire, sehe man §. 1667), das Telluroxyd, welches aber, weil es sowohl mit Säuren als mit Basen salzartige Verbindungen gibt, im letzten Falle auch Tellursäure genannt worden ist. Dasselbe erscheint als ein graulich weißes Pulver, welches leicht schmelzbar ist, und nach dem Erkalten eine schwach strohgelbe Farbe, und ein strahliges Gefüge zeigt. Es ist zusammengesetzt aus

| | | n. Berz. ä. U. | n. Bischof |
|-------------------------|------------|----------------|------------|
| Tellur | 1 Äquiv. = | 403,24 | » 406,50 |
| Oxygen | 1 Äquiv. = | 100,00 | » 100,00 |
| 1 Äquiv. deselb. also = | | 503,24 | » 506,50. |

In 100 Gewichtstheilen enthält es

| | n. Klaproth | n. Berzel. ä. U. |
|------------------|-------------|------------------|
| Tellur | 83,14 | » 80,01 |
| Oxygen | 16,86 | » 19,99 |
| 100,00 | | » 100,00. |

Auf das Lackmuspapier reagirt es im geschmolzenen Zustande nicht. Über seinen Schmelzpunkt erhitzt, wird es verflüchtigt und sublimirt sich als ein weißer Anflug. Mit Oehl oder Kohle gemischt und erhitzt, wird es zur metallischen Form reducirt, und die Bildung von Carbonsäure findet dabey mit solcher Schnelligkeit Statt, daß ein kleines Verpuffen entsteht. Setzt man dieses Dryd aber auf einer Kohle der Einwirkung der Löthlampe aus, so wird es zuerst zitronengelb, dann orangensarb, dann zinnoberroth, und die Reduction erfolgt noch schneller; das reducirte Metall verbrennt jedoch sogleich wieder mit blaugrüner Flamme zum Dryde.

Man erhält das Telluroxyd: a) wenn man das Tellurmetall an der Luft über seinen Schmelzpunkt erhitzt, wobey es durch das Drygen der Atmosphäre (S. 1658) zum Dryde verbrennet; welches als ein grauweißer, nach Rettig riechender Dampf entbunden, und als ein weißes Pulver an kältern Körpern sublimirt wird; b) wenn man salpetersaures Telluroxyd so lange erhitzt, als noch etwas von der Salpetersäure entbunden wird (S. 1663); am gewöhnlichsten aber: c) wenn man das gediegene Tellurerz, welches aus Tellur, Eisen und Gold besteht, zersetzt. Dieses wird zu dem Ende mit 6 Th. Salzsäure übergossen, und in die Wärme gebracht. Dann sezet man 3 Th. Salpetersäure in kleinen Portionen hinzu, wobey jedesmahl eine heftige Einwirkung Statt findet, indem auf Kosten der eben entstandenen oxydirten Salzsäure alle Metalle oxydirt, und mit der hierdurch desoxydirten Salzsäure verbunden werden. Die auf diese Art erhaltene Auflösung wird hierauf mit so viel Wasser, als sie ohne Trübung aufnimmt, verdünnt, und so lange mit Kaliumoxydlauge versetzt, bis der zu Boden gefallene Niederschlag größtentheils wieder aufgelöst ist, und nur ein braunschwarzes Pulver zurück bleibt, welches aus Gold- und Eisenoxyd

bestehet, während das Telluroxyd von dem Kaliumoxyd aufgelöst worden ist. Aus dieser Auflösung wird endlich, nachdem sie filtrirt worden ist, durch genaue Sättigung mit Salzsäure, die das Kaliumoxyd bindet, das Telluroxyd niedergeschlagen, und nachdem es zur Beseitigung aller demselben anhängenden Salztheile mit einer Mischung aus gleichen Theilen Wasser und Weingeist gewaschen worden ist, in gelinder Wärme getrocknet.

§. 1661.

a) Verbindungen des Telluroxydes. Das Telluroxyd gehet mit gleich hoch zusammengesetzten, sowohl sauren als basischen, Körpern höhere Verbindungen ein, und stellet sich also durch diese Eigenschaft gewissermaßen auf die Gränze zwischen Säuren und Basen (wenn es nicht etwa, was aber noch keinesweges dargethan wurde, auf zwey verschiedenen Oxydationsstufen mit den einen und mit den andern verbunden wird).

Diejenigen Verbindungen, die es mit Säuren bildet, oder die Telluroxydsalze, sind ungefärbt, wenn sie nicht eine gefärbte Säure enthalten, und bestehen nur durch schwache Verwandtschaft. Mehrere derselben werden daher schon durch Verdünnung ihrer Auflösungen in Wasser dergestalt zersetzt, daß sie einen Theil des Oxydes (vielleicht auch basisches Salz) fallen lassen. Alkalien schlagen aus denselben das Oxyd als ein weißes Pulver nieder, welches jedoch bey einem Uebermaß dieser Reagentien wieder aufgelöst wird. Carbonsaure Alkalien bewirken eben so den Niederschlag, lösen ihn aber, im Uebermaß hinzugegossen, nur zum Theil wieder auf. Das Carbonazot-Eisenoxydul-Kaliumoxyd (blaus. Eisenkali) verursacht keinen, die Galläpfeltinctur aber einen flockigen isabellgelben Niederschlag. Schwefelhydrogen-Alkalien bewirken einen braunschwarzen Niederschlag, welcher Schwe-

feltellur ist. Mehrere Metalle, als: Zink, Eisen und Antimon in die Auflösung dieser Salze gesetzt, schlagen das Tellur metallisch in der Gestalt von schwarzen Flocken nieder, welche durch Reiben metallischen Glanz annehmen, und auf der Kohle schnell zum Metallforn zusammenfließen (welches aber sogleich wieder mit grünlich blauer Flamme entzündet, und als Dryd in weißgraue Dämpfe verwandelt wird). Phosphor in die Auflösung des salzsauren Telluroxydes gesetzt, wird in einiger Zeit mit metallischen Blättchen überzogen.

Die Verbindungen des Telluroxydes mit Dryden, oder die tellursauren Salze hat man zwar noch nicht näher untersucht; doch weiß man, daß diejenigen mit Alkalien im Wasser wenig auflöslich sind.

Im Einzelnen kennt man folgende Verbindungen des Telluroxydes.

§. 1662.

1) Telluroxyd mit Wasser. Man kann vermuthen, daß das weiße Pulver, welches durch Alkalien oder Säuren aus den tellursauren- oder Telluroxydsalzen niedergeschlagen wird, Telluroxydhydrat sey, und nur erst bey dem Erhitzen, durch den Verlust seines Hydratwassers, in das reine Oxyd von gelber Farbe (§. 1660) übergehe; doch ist dieser Gegenstand noch genauer zu untersuchen.

§. 1663.

2) Telluroxyd mit Salpetersäure. Das salpetersaure Telluroxyd wird unter Entbindung von Azotorydgas gebildet, wenn man das Tellurmetall in Salpetersäure auflöst. Die farblose Auflösung trübt sich bey der Verdünnung mit Wasser nicht, und gibt durch Verdampfung des letztern kleine, weiße, leichte, nadelförmige und dendritisch zusammengehäufte Krystallen, welche im Wasser

leicht auflöslich sind, und nach Berzelius (n. Ang.) enthalten:

In 100 Gewichtstheilen.

$$1 \text{ Aquiv. Telluroxyd} \quad = \quad 1006,45 \quad » \quad 42,63$$

$$2 \text{ Aquiv. Salpetersäure} \quad = \quad 1354,52 \quad » \quad 57,37$$

$$1 \text{ Aquiv. desselben also} \quad = \quad 2360,97 \quad » \quad 100,00.$$

Schon in mäßiger Hitze werden diese Krystalle dergestalt zersezt, daß ein Theil der Säure ausgetrieben wird. Siedendes Wasser ziehet dann aus dem Rückstande das noch unzersezte Salz aus, und es bleibt ein weißes Pulver zurück, welches basisches Salz zu seyn scheint, nach Berzelius das Lackmuspapier röthet, jedoch diese Eigenschaft durch Erhizung wieder verliert (indem alle Salpetersäure ausgetrieben wird). — Alkalien schlagen aus diesem Salze, weil sie der Säure näher verwandt sind, das Telluroxyd nieder; lösen es aber auch sogleich wieder auf, wenn sie im Übermaß hinzugesetzt worden sind.

§. 1664.

3) Telluroxyd mit Salzsäure. Das salzsaure Telluroxyd entsteht: a) durch unmittelbare Zusammensetzung seiner Bestandtheile; b) wenn man in oxydirt salzsaurem Gas Tellur verbrennen läßt, wobey das Metall auf Kosten dieser Säure oxydirt, und dann mit der desoxydirten Säure verbunden wird; c) wenn man das Metall in Königswasser auflöset, wobey die Oxydation ebenfalls auf Kosten der ox. Salzsäure geschieht, u. s. w.; d) wenn man das Metall in Salzsäure auflöset, wobey die Bildung jedoch langsamer, unter Wasserzersezung und Entbindung von Hydrogengas Statt findet. Die Zusammensetzung desselben ist nach Berzelius (n. Ang.):

In 100 Gewichtstheilen.

$$1 \text{ Aquiv. Telluroxyd} \quad = \quad 1006,45 \quad » \quad 59,49$$

$$2 \text{ Aquiv. Salzsäure} \quad = \quad 685,30 \quad » \quad 40,51$$

$$1 \text{ Aquiv. desselben also} \quad = \quad 1691,75 \quad » \quad 100,00.$$

Das nach b bereitete Salz erscheint als eine weiße, halb-durchsichtige, in der Hitze sublimirbare Masse, das nach a, c, d erzeugte hingegen als wässerige, durch Abdampfung nicht krystallisirbare (sondern nur zu einer unförmlichen Masse verdichtbare) Auflösung. Beyde werden durch viel hinzugegossenes Wasser dergestalt zersezt, daß ein weißes Pulver niederfällt, welches basisches Salz zu seyn scheint, und mithin in der Auflösung auch auf ein saures Salz deutet. Mit Alkohol erfolgt dieser Niederschlag noch vollständiger. — Alkalien schlagen durch einfache Wahlverwandtschaft das Telluroxyd rein aus der Auflösung nieder.

§. 1664. C. A. Das nach b bereitete Präparat ist eine binäre Verbindung aus Chlorine und Tellur, Chlorin-Tellur (B. I. S. 443), und wird bey Hinzukunft des Wassers, durch gegenseitige Zersekung (B. II. §. 577. C. A.) in hydrochlorinsaures Telluroxyd (B. I. S. 446) umgewandelt. Das Chlorintellur enthält, nach Davy, 52,5 Tellur, und 47,5 Chlorine.

§. 1665.

4) Telluroxyd mit Jodsäure. Wenn oxydirte Jodsäure auf das Tellur wirkt, so vereinigen sich beyde zu einer Verbindung, welche mit Wasser eine purpurrothe Auflösung gibt, die durch Zusatz von Kaliumoxydauslösung wasserhell wird. Die Bestandtheile gibt Berzelius (n. Ang.) folgendermaßen an:

| In 100 Gewichtstheilen. | |
|-------------------------------|---------------------|
| 1 Äquiv. Telluroxyd . . . | = 1006,45 » 25,55 |
| 2 Äquiv. Jodsäure . . . | = 2933,40 » 74,45 |
| <hr/> | |
| 1 Äquiv. desselben also . . . | = 3939,85 » 100,00. |

§. 1665. C. A. Diese Verbindung ist binär, Jodin-Tellur, und bildet mit Wasser hydrojodinsaures Telluroxyd (B. II. §. 639. C. A.).

§. 1666.

5) Telluroxyd mit Phosphorsäure. Das phosphorsaure Telluroxyd fällt als ein weißes Pulver nieder, wenn man

salpetersaures Telluroxyd im Wege doppelter Wahlverwandtschaft durch phosphorsaures Kaliumoxyd zerlegt. Es ist im Wasser schwer auflöslich, und nach Berzelius (n. Ang.) zusammengesetzt aus

In 100 Gewichtstheilen.

| | | | | |
|---------------------------|---|---------|---|---------|
| 1 Äquiv. Telluroxyd . | = | 1006,45 | » | 53,01 |
| 1 Äquiv. Phosphorsäure | = | 892,30 | » | 46,99 |
| <hr/> | | | | |
| 1 Äquiv. desselben also . | = | 1898,75 | » | 100,00. |

§. 1667.

6) Telluroxyd mit Schwefelsäure. Wenn man 1 Th. Tellur mit 100 Th. conc. Schwefelsäure übergießet, so färbt sich diese nach und nach schön amethystroth. Diese Verbindung wird jedoch schon durch Erwärmung zerlegt (wobey das Tellur als ein weißes Pulver niederfällt), oder durch hinzugesetztes Wasser, welches das Metall in schwarzen Flocken niederschlägt. Ob hierbey vielleicht ein schwefelsaures Telluroxydul gebildet werde? bleibt noch näher zu untersuchen.

Wird hingegen das Tellur mit (durch 2—3 Th. Wasser) verdünnter Schwefelsäure übergossen, und zugleich auch etwas Salpetersäure hinzugesetzt, so oxydirt sich das Metall auf Kosten der letztern, und man erhält das schwefelsaure Telluroxyd in einer farblosen Auflösung, die durch Verdünnung mit Wasser keine Veränderung erleidet. Diese Verbindung bestehet nach Berzelius (n. Ang.) aus

In 100 Gewichtstheilen.

| | | | | |
|-------------------------|---|---------|---|--------|
| 1 Äquiv. Telluroxyd . | = | 1006,45 | » | 50,10 |
| 2 Äquiv. Schwefelsäure | = | 1002,32 | » | 49,90 |
| <hr/> | | | | |
| 1 Äquiv. desselben also | = | 2008,77 | » | 100,00 |

und wird durch Alkalien dergestalt zerlegt, daß das Telluroxyd als ein weißes Pulver niederfällt.

§. 1668.

7) Telluroxyd mit Arsenikssäure. Das arseniksaure Telluroxyd wird gebildet, wenn man salpetersaures Telluroxyd im Wege doppelter Wahlverwandtschaft durch arseniksaures Kaliumoxyd zerlegt, und erscheint als ein weißes, im Wasser schwer auflösliches Pulver, welches nach Berzelius (n. Ang.) enthält:

| In 100 Gewichtstheilen. | | |
|-----------------------------------|---|------------------|
| 1 Äquiv. Telluroxyd | = | 1006,45 » 41,13 |
| 1 Äquiv. Arsenikssäure | = | 1440,77 » 58,87 |
| 1 Äquiv. desselben also | = | 2447,22 » 100,00 |

§. 1669.

8) Telluroxyd mit Kaliumoxyd. Das Telluroxyd-Kaliumoxyd (tellursaure Kaliumoxyd) erhält man: a) durch unmittelbare Auflösung des Telluroxydes in Kaliumoxydlauge; b) wenn man Telluroxyd mit Salpeter erhitzt, wobey das Kaliumoxyd, während die Salpetersäure mit Aufbrausen als salpetrige Säure und Oxygengas davon gehet, mit dem Telluroxyde zu einer emailähnlichen Masse verbunden wird. Es ist im kalten Wasser nur wenig, doch aber in größerer Menge im heißen Wasser auflöslich, und fällt beym Erkalten der Auflösung größtentheils als ein weißes Pulver wieder heraus. Sein Geschmack ist scharf und eigenthümlich metallisch. Es reagirt schwach alkalisch auf das geröthete Lackmuspapier, und ist zusammengesetzt aus

| | n. Berzel. n. A. | n. Bischof |
|-----------------------------------|------------------|------------|
| 2 Äquiv. Telluroxyd | = 2012,90 » | 1013,00 |
| 1 Äquiv. Kaliumoxyd | = 1179,83 » | 589,91 |
| 1 Äquiv. desselben also | = 3192,73 » | 1602,91. |

In 100 Gewichtstheilen aus

| | n. Berzel. n. A. | n. Bischof |
|----------------------|------------------|------------|
| Telluroxyd | 63,65 » | 63,198 |
| Kaliumoxyd | 36,95 » | 36,802 |
| | 100,00 » | 100,000. |

§. 1670.

9) Telluroxyd mit Natriumoxyd. Das Telluroxyd = Sodiumoxyd (tellursaure Sodiumoxyd) kann auf denselben Wegen, wie das vorige Salz (§. 1669) erzeugt werden; sein Verhalten ist aber noch nicht näher untersucht. Es enthält nach Berzelius (n. Ang.):

| | | In 100 Gewichtstheilen. | |
|-------------------------|---|-------------------------|-----------|
| 2 Äquiv. Telluroxyd | = | 2012,90 | » 72,02 |
| 1 Äquiv. Sodiumoxyd | = | 781,84 | » 27,98 |
| 1 Äquiv. desselben also | = | 2794,74 | » 100,00. |

§. 1671.

10) Telluroxyd mit Baryumoxyd. Das Telluroxyd = Baryumoxyd (tellursaure Baryumoxyd) entsteht im Wege doppelter Wahlverwandtschaft, wenn man Telluroxyd = Kaliumoxyd mit salzsaurem Baryumoxyd zerlegt, wobey es als ein weißes Pulver niedergeschlagen wird. Es enthält nach Berzelius (n. Ang.):

| | | In 100 Gewichtstheilen. | |
|-------------------------|---|-------------------------|-----------|
| 2 Äquiv. Telluroxyd | = | 2012,90 | » 51,26 |
| 1 Äquiv. Baryumoxyd | = | 1913,86 | » 48,74 |
| 1 Äquiv. desselben also | = | 3926,76 | » 100,00. |

§. 1672.

11) Telluroxyd mit Calciumoxyd. Das Telluroxyd = Calciumoxyd (tellursaure Calciumoxyd) wird im Wege doppelter Wahlverwandtschaft bey der Vermischung der Ausflösungen des Telluroxyd = Kaliumoxydes und salzsauren Calciumoxydes als ein weißes Pulver niedergeschlagen, und enthält nach Berzelius (n. Ang.):

| | | In 100 Gewichtstheilen. | |
|-------------------------|---|-------------------------|-----------|
| 2 Äquiv. Telluroxyd | = | 2012,90 | » 72,24 |
| 1 Äquiv. Calciumoxyd | = | 712,06 | » 27,76 |
| 1 Äquiv. desselben also | = | 2724,96 | » 100,00. |

§. 1673.

12) Telluroxyd mit Ammoniak. Das Telluroxyd-Ammoniak (tellursaure Ammoniak) setzt sich als ein weißes Pulver ab, wenn man ungeglühtes Telluroxyd mit tropfbarem Ammoniak digerirt. Es bestehet nach Berzelius (n. Ang.) aus

| | In 100 Gewichtstheilen. | |
|---------------------------|-------------------------|-----------|
| 1 Äquiv. Telluroxyd . . . | = 1006,45 | » 82,43 |
| 1 Äquiv. Ammoniak . . . | = 214,57 | » 17,57 |
| | | |
| 1 Äquiv. desselben also | = 1221,02 | » 100,00. |

§. 1674.

13) Fernere Verbindungen des Telluroxydes. Diese (B. I. S. 401) kommen in der Folge gehörigen Orts insbesondere noch vor.

§. 1675.

2) Tellur mit Hydrogèn. Das Tellur verbindet sich in zwey Verhältnissen mit dem Hydrogen, und diese Verbindungen heißen: Hydrogen-Tellur und Tellurhydrogen.

Das Hydrogentellur (Wasserstofftellur) entsteht, wenn man, bey der Zersetzung des Wassers durch galvanische Electricität, den negativen Pol aus einem Stückchen Tellurmetall verfertigt. Man bemerkt sodann, daß sich nur am positiven Pol eine Gasart (Oxygengas) entbindet, während das Hydrogen am negativen Pole mit dem Tellur vereinigt, und als Hydrogentellur aus dem, hierdurch purpurroth gefärbten, Wasser, allmählich in Gestalt eines braunen Pulvers niederfällt.

Das Tellurhydrogen (Tellurwasserstoffgas, Tellurwasserstoffsäure, Hydrotellursäure) hingegen wird gebildet: a) wenn man ein Gemenge aus Telluroxyd, Kaliumoxyd und Kohle der Rothglühhitze aussetzet (wobey

beide Dryde durch die Kohle reducirt werden), und das auf diese Art erhaltene Tellurkalium in einer Retorte mit verdünnter Schwefelsäure übergießet, und das sich entbindende Gas über Quecksilber auffängt. Dabey verwandelt sich das Tellurkalium in Tellurhydrogen-Kaliumoxyd (s. den Schluß dieses §.), welches aber sogleich durch die Schwefelsäure, unter Entbindung des Tellurhydrogens, wieder zersezt wird; b) wenn man Tellurhydrogen-Kaliumoxyd durch verdünnte Schwefel- oder Salzsäure zersezt, und das Gas wie bey a auffängt. Dasselbe ist durchsichtig und farbenlos, und besizt die allgemeinen Eigenschaften der Gasarten. Sein Geruch ist streng und eigenthümlich, doch aber auch dem des Schwefelhydrogens sehr ähnlich; und seine Zusammensetzung

| | n. Berg. n. U. | n. Bischof |
|-------------------------|----------------|------------|
| Tellur . . . 1 Aquiv. = | 806,45 | 406,50 |
| Hydrogen { | 4 Aquiv. = | 24,87 |
| | 1 Aquiv. = | — |
| <hr/> | | |
| 1 Aquiv. desf. also = | 831,32 | 419,77. |

In 100 Gewichtstheilen

| | n. Berg. n. U. | n. Bischof |
|--------------|----------------|------------|
| Tellur . . . | 97,01 | 96,839 |
| Hydrogen . . | 2,99 | 3,161 |
| <hr/> | | |
| | 100,00 | 100,000. |

Das Lackmuspapier röthet es nur Anfangs, nicht aber wenn es mit Wasser abgewaschen wurde. Wird es in der Luft entzündet, so verbrennt es mit bläulichter Flamme, indem seine beyden Bestandtheile oxydirt werden, zu Wasser und Telluroxyd. Eben so zersezt es auch das oxydirt salzsaure Gas, wenn es in gehöriger Menge zügemischt wird (im entgegengesetzten Falle fällt das Tellur metallisch nieder). In Wasser geleitet wird es in bedeutender Menge absorbirt, und stellet damit eine blasfrothe Flüssigkeit dar, welche aber in Berührung mit der Luft allmählich, und durch Vermi-

schung mit tropfbarer oxydirter Salzsäure sogleich, auf die Art zerseht wird, daß metallisches Tellur niedersfällt.

Das Tellurhydrogen ist auch, gleich dem Schwefelhydrogen, fähig, mit andern, gleich hoch zusammengesetzten, Körpern salzartige Verbindungen darzustellen. Eine derselben entstehet, wenn man aus gleichen Theilen Tellur und Kalium zusammengesetztes Tellurkalium in Wasser wirft; wobey sich dieses mit dem Wasser dergestalt gegenseitig zerseht, daß Tellurhydrogen und Kaliumoxyd gebildet, und aus beyden Tellurhydrogen-Kaliumoxyd (Hydrotellursaures Kali) zusammengesetzt wird. Diese Verbindung erscheint, im Wasser aufgelöst, als eine purpurrothe Flüssigkeit, und bestehet nur durch schwache Verwandtschaft, da aus derselben, schon durch Einwirkung der Luft, Tellur niedergeschlagen, und durch Säuren Tellurhydrogen entbunden wird. Sie enthält

| | n. Berg. n. A. | n. Bischof |
|---------------------------------|----------------|------------|
| Tellurhydrogen . . . 1 Äquiv. = | 831,32 | » 419,77 |
| Kaliumoxyd . . . 1 Äquiv. = | 1179,83 | » 589,91 |
| 1 Äquiv. desselben also . . = | 2011,15 | » 1009,68. |

In 100 Gewichtstheilen

| | n. Berzelius | n. Bischof |
|----------------------|--------------|------------|
| Tellurhydrogen . . . | 41,34 | » 41,575 |
| Kaliumoxyd . . . | 58,66 | » 58,425 |
| | 100,00 | » 100,000. |

Ähnliche Verbindungen gibt das Tellurhydrogen auch mit andern Alkalien und Metalloxyden, da es die meisten Metallauslösungen wie das Schwefelhydrogen niederschlägt; doch sind diese noch nicht gehörig untersucht.

§. 1676.

3) Tellur mit Schwefel. Das Schwefeltellur entstehet: a) wenn man beyde Stoffe zusammenschmilzt,

wobey sie sich zu einer bleigrauen, strahligen Masse vereinigen; b) wenn man Telluroxyd mit gleichen Theilen Schwefels erhitzt, wobey bleigraues, mäßig metallisch glänzendes Schwefeltellur im Rückstande gefunden, und zugleich eine schwarzbraune Masse sublimirt wird, welche ebenfalls Schwefeltellur zu seyn scheint, da sie auf Kohle erhitzt mit grünlicher Flamme an der Luft verbrennet, und einen feinen metallischen Überzug hinterläßt. Diese Verbindung enthält

| | n. Berz. n. U. | n. Bischof |
|--------------------------|----------------|------------|
| Tellur . 1 Äquiv. = | 806,45 | » 406,50 |
| Schwefel 2 Äquiv. = | 402,32 | » 402,32 |
| 1 Äquiv. desfeib. also = | 1208,77 | » 808,82. |

In 100 Gewichtstheilen

| | n. Berz. n. U. | n. Bischof |
|--------------------|----------------|------------|
| Tellur | 66,72 | » 50,258 |
| Schwefel | 33,28 | » 49,742 |
| | 100,00 | » 100,000. |

§. 1677.

4) Tellur mit Selen. Tellur und Selen schmelzen sehr leicht zusammen, gerathen hierauf ins Kochen, und sublimiren sich zu einer dunkeln, metallisch glänzenden Masse, die noch vor dem Glühen schmilzt, nach dem Erkalten eisengrau erscheint, und spröde und im Bruche stark krystallinisch ist. Sie enthält nach Berzelius (n. Ang.)

In 100 Gewichtstheilen.

| | | |
|--------------------------|---------|-----------|
| 1 Äquiv. Tellur . . = | 806,45 | » 44,82 |
| 2 Äquiv. Selen . . = | 991,82 | » 55,18 |
| 1 Äquiv. desfeib. also = | 1798,27 | » 100,00. |

und wird leicht zu hellen, durchsichtigen Tröpfchen oxydirt, die nicht flüchtig sind, und selenfaures Telluroxyd zu seyn scheinen.

§. 1678.

5) Tellur mit Kalium. Das Tellurkalium erhält man: a) wenn Kalium und Tellur in einer mit Hydrogengas gefüllten Retorte zusammenschmolzen werden, unter heftiger Feuererscheinung (die aber wahrscheinlich dadurch entstehet, daß ein Theil des Kaliums oxydirt gewesen ist, und das aus demselben frey werdende Oxygen mit dem Hydrogen verbrannt wird); b) wenn man eine Mischung aus 10 Th. Telluroxyd, 2 Th. Kaliumoxyd und 1 Th. Kohle in einer gläsernen Retorte mäßig erhitzt, wobey diese Verbindung ebenfalls unter Lichtentwicklung (weil auch hier wie oben bey a ein Theil des Kaliums oxydirt gewesen seyn kann) erzeugt wird. Dasselbe erscheint als eine spröde, krystallinische, kupferfarbene Masse, welche bey einer der Rothglühhitze nahen Temperatur noch nicht schmilzt, und durch Wasser, unter gegenseitiger Zersetzung, in Tellurhydrogen-Kaliumoxyd umgewandelt wird.

§. 1679.

6) Tellur mit Natrium. Diese verhalten sich wie Tellur und Kalium (§. 1678).

§. 1680.

7) Fernere Verbindungen des Tellurs. Es verbindet sich auch mit mehreren andern Metallen, und bildet eigenthümliche Zusammensetzungen (B. I. S. 240), deren in der Folge noch gedacht werden soll.

§. 1681.

B) Darstellung des Tellurs.

Man gewinnt dasselbe gewöhnlich aus dem gediegenen Tellurerze¹⁾, indem man dasselbe in Königswasser

¹⁾ Verwendet man andere Tellurerze, so muß dann bey der Scheidung auch auf die übrigen darin befindlichen Metalle Rücksicht genommen werden.

auflöset, und auf dem bereits (S. 1660) angezeigten Wege zuerst das Telluroxyd ausscheidet, und dieses hierauf mit fettem Öhl zusammenreibt, oder auch mit $\frac{1}{10}$ Kohle vermischt, in einer Glasretorte mit nicht luftdicht angelegter Vorlage allmählich bis zum Glühen erhitzt. Dabey reducirt das Carbon der Kohle oder des Öhls, unter Carbonensäureentbindung, das Telluroxyd, und man findet nach dem Erkalten des Apparats das Metall zum Theil in glänzenden metallischen Tröpfchen an der Wölbung der Retorte sublimirt, größtentheils aber mit glänzender Oberfläche geflossen am Boden der Retorte.

S. 1682.

C) Allgemeine Bemerkungen über das Tellur.

Das Tellur ist eines der seltensten Metalle, und kommt nur in geringer Menge in den sogenannten Tellurerzen natürlich vor. Es wurde in der frühern Zeit nur allein in einigen siebenbürgischen Bergwerken, als in Offenbanya, Nagyág, und Fáczebaya bey Zäláthná gefunden; doch ist es unlängst auch zu Deutsch-Pilsen in Ungarn, und, vom Professor Esmark zu Christiania, auch in einem zu Dundal vorfindigen Erze entdeckt worden. — In den Künsten wird es wohl nicht leicht seine Anwendung finden können, eben weil es so selten, und folglich auch kostbar ist. — Übrigens kann man die früher angezeigte Vermuthung Davy's (B. III. S. 1003) über die Metalle im Allgemeinen, auch auf dieses Metall ausdehnen ¹⁾).

¹⁾ Literatur. Müller v. Reichenstein, über den vermeintlichen natürlichen siebenbürgischen Spießglanzkönig, in den Abhandlungen einer Privatgesellschaft in Böhmen.

Jahrg. I. Quartal 1, 2, 3. — Klaproth, in v. Crelle's Chem. Annal. 1798. 1, 91. — Klaproth Beiträge zur Chem. Kenntniß der Mineralk. B. III. S. 1—34. — Thomson's Annals of Philos. T. VII. p. 136. — G e h l e n's Journal der Chemie, Physik 2c. B. V. S. 348 u. 445., B. VII. S. 311. — Davy Philos. Transact. 1810. p. 16. — Dessen Elemente 2c. Deutsche Übers. v. Wolff. S. 376.

Dreyßigste Unterabtheilung.

O s m i u m.

J. 1683.

Das Osmium (Plenium, Pten) ist eine eigenthümliche metallische Substanz, deren Daseyn Fourcroy und Wauquelin früher schon wahrgenommen hatten, deren Eigenthümlichkeit jedoch erst im Jahre 1803 von Tennant erwiesen, und späterhin (1804—1805) auch von Fourcroy, Wauquelin und Wollaston bestätigt, und durch neuere Erfahrungen in ein helleres Licht gesetzt wurde. Im isolirten Zustande (d. i. als Aräoid) kennen wir dieses Metall nur in der Gestalt eines blauschwarzen Pulvers, welches jedoch mit polirten Körpern gestrichen eine metallisch glänzende kupferrothe Oberfläche erlangt (ein Umstand, aus welchem man schließen kann, daß das blauschwarze Pulver ein Suboxyd, und mithin die durch das Streichen hervorkommende rothe Farbe dem Metalle eigenthümlich sey). Es ist ungemein feuerbeständig, und wird daher selbst in der Weißglühhitze weder geschmolzen, noch, bey abgehaltenem Zutritt der Luft, verflüchtigt. In Berührung mit der Atmosphäre oxydirt sich dasselbe schon in der gemeinen Temperatur, jedoch allmählich und langsam, zum weiter unten erwähnten Oxyde, welchem Umstande auch der eigenthümliche Geruch des Osmiums zuzuschreiben ist; und dieser Erfolg findet sich um so schneller ein, wenn dabey eine höhere Temperatur angewendet wird.

§. 1684.

A) Verbindungen des Osmiums.

Im zweyten Grade der chemischen Anziehung tritt es bey höherer Temperatur mit andern Metallen in gegenseitige Auflösung.

An energisch-chemischen Verbindungen hingegen kennt man nur noch die nachfolgenden, die es unter noch nicht näher erforschten quantitativen Verhältnissen eingehet.

§. 1685.

1) Osmium mit Oxygen. Es läßt sich nach den bisherigen Erfahrungen annehmen, daß sich das Osmium in zwey Verhältnissen mit dem Oxygen verbinde, und ein Oxydul und ein Oxyd darstelle.

§. 1686.

a) Das Osmiumoxydul ist noch ziemlich hypothetisch, indessen sind aber dennoch zwey Erfahrungen vorhanden, die für die Existenz desselben sprechen. Eine derselben ergibt sich, nach *Vauquelin*, wenn man das Osmium in Berührung mit weniger atmosphärischer Luft, als zur Bildung des Oxydes erforderlich wäre (z. B. in einer mit Luft erfüllten Retorte), erhitzt; wobey sich zuerst das späterhin zu erwähnende Oxyd, und nachher (wenn das Oxygen zu mangeln anfängt) ein blaugefärbter Körper sublimirt, den man für das Oxydul angesehen hat. Auch scheint dieses letztere bey mäßiger Einwirkung von weniger Salzsäure, als zur Darstellung des Oxydsalzes erforderlich seyn würde (§. 1689), gebildet werden zu können.

§. 1687.

b) Das Osmiumoxyd (Osmiumsäure) entsteht: a) wenn man atmosphärische Luft auf das Osmium-

metall einwirken läßt; und die Bildung desselben findet, unter Verbreitung des diesem Oxyde eigenthümlichen Geruches, obwohl langsam, schon in der gemeinen Temperatur, viel schneller aber bey der Erhizung Statt, wobey jedoch zuerst das Oxyd sublimirt wird, und späterhin nach Umständen auch das Oxydul entstehen kann (§. 1686); b) wenn man metallisches Osmium mit Salzsäure degirirt, wobey das Metall auf Kosten des Wassers oxydirt, und zugleich mit der Salzsäure verbunden wird; c) wenn man das Osmium mit Kaliumoxydhydrat, oder mit salpetersaurem Kaliumoxyd bis zum heftigen Glühen erhitzt, wobey das Metall im ersten Falle auf die früher erklärte Art (B. III. S. 927), und im letzten Falle durch Zersetzung der Salpetersäure oxydirt, aber zugleich an das Kaliumoxyd gebunden wird. — Handelt es sich nun darum, daß man das concrete Oxyd darstellen will, so muß man also den ersten Weg (a) einschlagen¹⁾. Genügt es aber schon, wenn man das im Wasser aufgelöste Oxyd erhält, so kann man die Absicht bereits dadurch erreichen, daß man das nach b erhaltene salzsäure Osmiumoxyd (§. 1689) (zur Neutralisirung der Salzsäure) mit Kaliumoxyd, oder das nach c bereitete osmiumsaure Kaliumoxyd (§. 1690) (zur Neutralisirung des Kaliumoxydes) mit Schwefelsäure vermischt, der Destillation unterwirft, wobey das Osmiumoxyd zugleich mit dem Wasser übergetrieben, und in Gestalt der wässerigen Auflösung in der sorgfältig abzukühlenden Vorlage wieder verdichtet wird.

Das Osmiumoxyd erscheint als eine farbenlose, durchsichtige, sehr glänzende und krystallinische Masse, von un-

¹⁾ Oder man kann auch, wenn man nach c das Osmium mit salpetersaurem Kaliumoxyd glühet, dieses in einer Retorte verrichten, wobey sich ein Theil des Osmiumoxydes (welcher allemahl verflüchtigt wird) als eine öhlartige Substanz im Halse der Retorte verdichtet.

gemein stechendem, dem der oxydirten Salzsäure und Jodsäure, und bey großer Vertheilung wohl auch dem des Nektigs einigermaßen ähnlichen Geruche, und sehr scharfem, dem der Gewürznelken ähnlichen Geschmacke. Es röthet nicht das Lackmuspapier, ist biegsam wie Wachs, und schmilzt in der Wärme noch schneller als dieses zu einer öhlähnlichen Flüssigkeit, die bey dem Erkalten zu einer festen durchscheinenden Masse stocket. Die Flüchtigkeit desselben ist sehr groß; daher wird es nicht nur ungemein leicht durch Erwärmung in verschlossenen Gefäßen zu schönen seidenglänzenden nadel förmigen Krystallen aufsublimirt, sondern sogar bey der Destillation mit Wasser in die Vorlage übergeführt. Im Wasser ist es sehr auflöslich, und die farblose Auflösung besitzt den Geschmack und Geruch des Oxydes. Es ist sehr zersezbar, und wird daher von den meisten oxydirbaren Körpern reducirt. Aus diesem Grunde schwärzt dasselbe, vorzüglich im feuchten Zustande, alle organischen Substanzen, sie mögen vegetabilischer oder animalischer Abkunft seyn; sehr dauerhaft, indem das Oxygen an die organischen Stoffe abgegeben, und das reducirte Metall mit schwarzer Farbe auf denselben niedergeschlagen wird. Aus diesem Grunde wird auch die wässerige Auflösung, bey ihrem Zusammentreffen mit organischen Flüssigkeiten, als Äther, Alkohol, Gallustinctur u. s. w., und mit Schwefelhydrogen, Phosphor, Zinn, Zink, Kupfer, Mercur, Silber, und den meisten andern Metallen (Gold und Platin ausgenommen) auf die Art zersezet, daß das metallische Osmium in Gestalt eines schwarzen Pulvers zu Boden fällt.

§. 1683.

aa) Verbindungen des Osmiumoxydes. Das Osmiumoxyd geht vorzugsweise mit andern Oxyden höhere Verbindungen ein, und ist daher auch von einigen Chemikern den

Säuren zugezählt, und Osmiumsäure genannt worden. Doch kennen wir bereits auch dessen Verbindung mit einer Säure, der Salzsäure, in welchem Falle sich dasselbe also wieder als ein Oxyd charakterisirt.

Die Verbindungen mit Säuren, oder die Osmiumoxydsalze (in so ferne man aus dem einzigen näher bekannten Salze, s. S. 1689, schließen darf) entstehen entweder durch unmittelbare Zusammensetzung, oder durch Behandlung des Osmiums mit der tropfbaren Säure; sie besitzen eine gelblich rothe Farbe, und bestehen nur durch schwache Verwandtschaft, weshalb sie auch den eigenthümlichen Geruch des Oxydes besitzen.

Die Verbindungen dieses Oxydes mit andern Oxyden, die sogenannten osmiumsauren Salze, sind viel beständiger, sie vertragen oft eine sehr hohe Temperatur, ohne eine Veränderung zu erleiden, riechen eben durch die größere Festigkeit der Verbindung nur schwach nach Osmiumoxyd, und besitzen eine gelbe Farbe.

Im Ganzen kennen wir nur noch die wenigen Verbindungen des Osmiumoxydes, die hier folgen.

S. 1689.

1) Osmiumoxyd mit Salzsäure. Das salzsaure Osmiumoxyd erhält man: a) wenn man oxydirt salzsaures Gas auf metallisches Osmium einwirken läßt, wobey letzteres zerfließt, und zuerst eine grüne ¹⁾, dann aber, bey der Einwirkung von mehr oxydirtter Salzsäure, eine rothbraune Farbe annimmt; b) wenn man das Osmium, unter Mitwirkung der Wärme, in Salzsäure, oder noch

¹⁾ Man hat geglaubt, daß diese Verbindung, so lange sie noch mit grüner Farbe erscheint, salzsaures Osmiumoxydul sey, und nur bey ferner Einwirkung der Säure in salzsaures Osmiumoxyd übergehe; diese Meinung bedarf indessen noch der nähern Bestätigung.

besser in tropfbarer oxydirter Salzsäure, oder in Königswasser (B. II. S. 586) auflöset, woben das Osmium im ersten Falle auf Kosten des Wassers, im letzten Falle hingegen auf Kosten der oxydirten Salzsäure oxydirt, und mit der Salzsäure verbunden, und dabey anfangs eine grüne, bey fernerer Einwirkung aber eine röthlichgelbe Färbung bewirkt, aber nun zugleich auch ein Theil des entstandenen Osmiumoxydes mit dem diesem Oxyde eigenthümlichen Geruche verflüchtigt wird.

Die nach a bereitete wasserlose (oder doch mindestens nur wenig Wasser enthaltende) Verbindung erscheint als eine rothbraune, an der Luft weiße Nebel ausstoßende, höchst unangenehm nach ihren Bestandtheilen riechende Flüssigkeit, und wird durch den Zusatz von Wasser in die folgende umgewandelt.

Nach den Methoden b erhält man unmittelbar die wasserige Verbindung, die eine gelbe Farbe besitzt, und nach Osmiumoxyd riechet.

Da diese Verbindung nur durch schwache Verwandtschaft bestehet, so wird sie auch leicht zersezt; und zwar eben sowohl durch Alkalien, welche das Oxyd ausscheiden, als durch metallische und sogar organische Substanzen, z. B. durch in die Auflösung gebrachtes Zink, Zinn, Kupfer, und alle jene Substanzen, die das in Wasser aufgelöste Osmiumoxyd zerlegen (S. 1687), welche das Osmium metallisch ausscheiden, so zwar, daß es zuerst eine schön blaue Färbung der Auflösung bewirkt, dann aber allmählich in schwarzen Flocken niederschlägt, die sich späterhin zum schwarzen Pulver verdichten. Auch die Galläpfeltnctur wirket zerseztend ein, indem sie die Flüssigkeit schön blau färbt, und wahrscheinlich gallusäures Osmiumoxyd bildet.

§. 1689. C. A. Die nach a bereitete Verbindung ist nur binär, und bestehet aus Chlorine und Osmium, Chlorine-Osmium (B. I. S. 443), und heißet, je nachdem mehr oder weniger

Chlorine hinzugekommen ist, Chlorine-Osmium im Max. oder Min.; kommt sie aber mit Wasser in Berührung (B. II. S. 577. C. A.), so wird sie sogleich in hydrochlorinsaures Osmiumoxydul oder Oxyd (B. I. S. 446) umgewandelt.

§. 1690.

2) Osmiumoxyd mit Kaliumoxyd. Das Osmiumoxyd-Kaliumoxyd (osmiumsaure Kali) kann man zwar auch durch Vermischung der Auflösungen seiner beyden Bestandtheile darstellen; doch wird es gewöhnlich dadurch bereitet: daß man metallisches Osmium mit Kaliumoxydhydrat oder salpetersaurem Kaliumoxyd heftig glühet, und dann das auf die oben (§. 1687. c) erwähnte Art gebildete Salz aus den unveränderten metallischen Theilen durch Wasser ausziehet; wobey man eine gelbe Auflösung erhält, die wenig nach Osmium riechet, und durch Säuren unter Ausscheidung des letztern, welches in die Auflösung übergeheth, zersetzt wird.

§. 1691.

3) Osmiumoxyd mit Natriumoxyd. Sie verhalten sich in allem so, wie vom Kaliumoxyd (§. 1690) angeführt ist.

§. 1692.

4) Osmiumoxyd mit Calciumoxyd. Das Osmiumoxyd-Calciumoxyd (osmiumsaure Calciumoxyd) kennet man nur noch in Verbindung mit Wasser als eine gelbe Auflösung, die gebildet wird, wenn man Osmiumoxyd in Kalkwasser einströmen läßt. Es wird durch Säuren unter Ausscheidung des Osmiumoxydes, welches in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt (zum Theil aber auch verflüchtigt wird), zersetzt, und ist übrigens noch nicht näher untersucht worden.

§. 1693.

5) Osmiumoxyd mit Zinnorydul. Die Verbindung aus Beiden fällt als ein brauner Niederschlag zu Boden, wenn man salzsaures Zinnorydul im Wege doppelter Wahlverwandtschaft durch Osmiumoxyd = Calciumoxyd zersetzt, ist aber nicht weiter untersucht.

§. 1694.

6) Osmiumoxyd mit Ammoniak. Tropfbares Ammoniak in die wässerige Auflösung des Osmiumoxydes gegossen, bringet eine gelbliche Färbung hervor; woraus man schließen kann, daß dieses Oxyd mit dem Ammoniak, eben so wie mit den übrigen Alkalien, eine salzartige Verbindung eingehe, die jedoch noch nicht näher untersucht worden ist.

§. 1695.

7) Fernere Verbindungen des Osmiumoxydes. Es sind deren nur noch wenige (B. I. S. 401) bekannt, die in der Folge gehörigen Orts noch vorkommen werden.

§. 1696.

2) Fernere Verbindungen des Osmiums. Man kennet nur noch einige dieser Verbindungen mit Metallen (B. I. S. 240), deren in der Folge gehörigen Orts noch gedacht werden wird. Die Verbindungen des Osmiums mit Phosphor, Schwefel, und einigen andern nicht metallischen Stoffen konnten bey der großen Seltenheit dieser Substanz noch nicht versucht werden.

§. 1697.

B) Darstellung des Osmiums.

Man gewinnet das Osmium immer als Nebenproduct bey der Zerlegung der Platinerze, und zwar zum Theil aus

dem schwarzen Pulver, welches bey der Auflösung des Platinerzes in Königswasser im Rückstande bleibt, zum Theil aber auch aus der sauren Flüssigkeit, die bey der Zerlegung des Platinerzes dann übrig bleibt, wenn bereits durch salzsaures Ammoniak das Platin als salzsaures Platinoryd-Ammoniak niedergeschlagen worden ist (s. u. Darst. des Platins).

Im ersten Falle wird das erwähnte schwarze Pulver, welches in der Regel eine Verbindung aus Osmium und Iridium, und eine geringe Beymischung von Eisen, Chrom, Titan, und zufällig auch Aluminium- und Siliciumoryd enthält, mit 2 Th. salpetersaurem Kalinoryd in einer porzellanenen Retorte gegluht, welche durch ein in Kalkwasser getauchtes Verbindungsrohr geschlossen ist. Dabey werden auf Kosten des Salpeters alle Metalle oxydirt, und folglich auch das Osmium in Osmiumoryd umgewandelt, welches zum Theil (durch seine Flüchtigkeit), zugleich mit etwas salpetrigter Säure, in das vorgeschlagene Kalkwasser übergeht, größtentheils aber, mit dem Kaliumoryde verbunden (§ 1690), nebst den übrigen Metalloxyden im Rückstande (a) bleibt. Der verflüchtigte Theil des auf solche Art gebildeten Osmiumorydes sublimirt sich zuerst in der Verbindungsrohre, und wird dann, durch die fortwährende Erhizung wieder zur Gasform aufgelöst, in das Kalkwasser getrieben, wo er mit dem Calciumoryde Osmiumoryd-Calciumoryd anfangs in gelben Flocken, und dann in gelber Auflösung bildet. Diese Verbindung verschwindet aber auch bald wieder, weil die späterhin übergehende salpetrige Säure das Calciumoryd ergreift, und das Osmiumoryd in Freyheit setzt, worauf dann aus dieser osmiumorydhaltigen Flüssigkeit, nachdem sie mit etwas überflüssiger Salzsäure gemischt worden ist, das Osmium durch ein darein gestelltes Zinkstäbchen (§ 1687) als ein schwarzes Pulver metallisch niedergeschlagen wird. — Aus dem in der Retorte gebliebenen Rückstande (s. oben a) lauet man zu-

erst die auflösblichen Theile mit kochendem Wasser aus (der noch unauflösbliche Theil (b) wird mit Salzsäure ausgezogen [s. u. Darstellung des Iridiums], dann wieder mit salpeters. Kaliumoxyd geglüht, und abwechselnd so fort behandelt, bis alles schwarze Pulver aufgelöst ist, wobey man die alkalischen wie die sauren Auflösungen sammlet, und beyde für sich weiter bearbeitet), und erhält eine rothbraune, Osmiumoxyd-Kaliumoxyd, Iridium-, Titan-, Eisen-, Aluminium- und Siliciumoxyd enthaltende alkalische Flüssigkeit (c). Darauf sättiget man diese Flüssigkeit genau mit Salpetersäure, wobey grüne Flocken (d) zu Boden fallen, welche aus Osmium-, Iridium-, Eisen-, Chrom- und Siliciumoxyd bestehen, während die Auflösung salpetersaures und chromsaures Kaliumoxyd und Osmiumoxyd enthält, welches letztere durch Destillation mit dem Wasser zugleich übergetrieben, und dann, durch Schärfung des Destillats mit etwas Salzsäure und Einsetzung eines Zinkstäbchens, wie oben erwähnt wurde, metallisch niedergeschlagen werden kann. — Aus den niedergefallenen grünen Flocken (s. oben d) insbesondere ziehet man das Osmium auf eine späterhin (s. d. Darstell. d. Iridiums) noch anzuführende Art.

Im zweyten Falle wird die, nach der Niederschlagung des dreyfachen Platinsalzes durch salzsaures Ammoniak (s. d. Darstell. des Platins) übrig bleibende Flüssigkeit in einer Retorte der Destillation unterworfen, das osmiumoxydhaltige Destillat hierauf, damit die zugleich mit übergegangene Salpeter- und Salzsäure neutralisirt werde, mit Kalkmilch beynahе gesättiget, und bis zur Trockenheit destillirt, das in sorgfältig abgefühlten Vorlagen aufgefangene, das Osmiumoxyd enthaltende Destillat aber durch eingesezte Zinkstäbe gefüllt.

Das in allen Fällen niedergeschlagene Osmium wird zulezt, um alle demselben etwa anhängenden fremden Beymischungen zu entfernen, mit, durch etwas Schwefelsäure

geschärftem, und hierauf mit ganz reinem Wasser abgewaschen und getrocknet.

§. 1698.

C) Allgemeine Bemerkungen über das Osmium.

Das Osmium kommt nur in geringer Menge in der rohen Platina von Peru und Domingo vor, und zwar zum Theil (wahrscheinlich) chemisch mit den übrigen Metallen vereinigt, größtentheils aber nur mit dem Iridium verbunden, in der Gestalt von kleinen Körnern, die man der rohen Platina mechanisch beygemischt findet. — Von andern Metallen unterscheidet sich dasselbe hauptsächlich dadurch: daß es schon in sehr niedriger Temperatur oxydirt wird, und ein ungemein flüchtiges, sehr schmelzbares, und im Wasser sehr auflösbares und stark riechendes Dryd bildet; daß dieses Dryd mit Alkalien gelbe Verbindungen darstellt; und daß die Auflösungen desselben in Wasser oder in Säuren durch Galläpfelinctur zuerst purpurroth und dann blau gefärbt werden. Bis jetzt hat das Osmium keine technische Anwendung, und wird sie wohl auch künftighin nicht finden können, da es so äußerst selten ist, daß es bisher selbst zur Prüfung seiner Eigenschaften immer noch mangelte. Im Ubrigen lassen sich über dessen Eigenthümlichkeit dieselben Meinungen aufstellen, die im Früheren schon (B. III. §. 1003) angezeigt wurden ¹⁾.

¹⁾ Literatur. Annales du Museum d'hist. nat. Vol. III. p. 149; Vol. VII. p. 401. — Annal. de Chimie, Vol. XLIII. p. 177. Vol. L. p. 5. — Biblioth. britannique, Tom. XXVIII. p. 34 u. 230. — N. Journ. d. Chemie, B. II. S. 269. B. III. S. 262. B. V. S. 166. — Journ. f. Chemie u. Phys. B. II. S. 672. — Vauquelin in Annal. de Chimie, Tom. LXXXIX. p. 150 u. 226. — Neues Journ. f. Chem. u. Phys. v. Schweigger, B. XIX. S. 70.

Ein und dreyßigste Unterabtheilung.

C h r o m.

§. 1699.

Chrom (Chromium) nennen wir ein eigenthümliches Metall, welches von *Vauquelin* (1797), und gleichzeitig von *Klaproth* im rothen Bleyspath entdeckt, aber von *Vauquelin* dennoch früher bekannt gemacht, und nach der Eigenschaft durch seine Beymischung andere Körper auf verschiedene Art färben zu können, benannt, und in der Folge von diesen beyden Naturforschern, und von *Rose*, *Gehlen* und *John* auch in mehreren andern Mineralien vorgefunden wurde. Im isolirten Zustande (d. h. als *Aräoid*) erscheint es als eine metallische Substanz von grauweißer, zwischen zinnweiß und stahlgrau fallender, Farbe, und (n. *Richter*) 5,900 spec. Gewicht. Die Sprödigkeit desselben ist so groß, daß es schon unter mäßigen Hammerschlägen in Stücke zerspringet, die ein verworren nadelförmiges, oder feinkörniges Gefüge zeigen. In gemeiner Temperatur wird es von der Luft, selbst wenn sie feucht ist, nicht oxydirt. Bey erhöhter Temperatur verflüchtiget sich dasselbe nicht, schmilzt aber, obwohl schwerer als Mangan, und wird endlich bey sehr gesteigerter Erhitzung (z. B. vor dem Löthrohre) dennoch oxydirt, indem es die Lilasfarbe annimmt, die sich jedoch während dem Erkalten ins Grüne ziehet.

§. 1700.

A) Verbindungen des Chroms.

Im zweyten Grade der chemischen Anziehung wird es mit vielen andern Metallen vereiniget vorgefunden.

An energisch-chemischen Verbindungen desselben hingegen kennet man die folgenden; wobey es als chemisches Äquivalent (n. Bischof) = 233,33, (n. Berzel. n. A.) = 705,64 die nachstehenden Mischungen eingeht.

S. 1701.

1) Chrom mit Drygen. Man findet aus den bisherigen Erfahrungen Anlaß, drey Oxydationsstufen des Chroms, nämlich ein Drydul, ein Dryd und eine Säure anzunehmen (andere Ansichten über diesen Gegenstand findet man in der weiter unten angefügten Literatur), deren Zusammensetzung folgendermaßen angezeigt wird:

| | Chrom | | Drygen | | Äquib. d. Zusammenf. | |
|-------------------|--------------------------------------|---|------------------|---|----------------------|-----------|
| Chromoxydul . . . | (n. Berzelius) 1 Äquib. (= 703,64) | + | 3 Äquib. (= 300) | | | = 1003,64 |
| Chromoxyd . . . | { (n. Berzelius) 1 Äquib. (= 703,64) | + | 4 Äquib. (= 400) | | | = 1103,64 |
| | { (n. Bischof) 1 Äquib. (= 233,33) | + | 1 Äquib. (= 100) | | | = 333,33 |
| Chromsäure . . . | { (n. Berzelius) 1 Äquib. (= 703,64) | + | 6 Äquib. (= 600) | | | = 1303,64 |
| | { (n. Bischof) 1 Äquib. (= 233,33) | + | 2 Äquib. (= 200) | | | = 433,33. |
| | In 100 Gewichtstheilen | | | | | |
| | Im Drydul | | Im Dryd | | In der Säure | |
| | n. Berzelius | | n. Richter | | n. Berzelius | |
| Chrom . . . | 70,11 | » | 63,76 | » | 70,42 | » |
| Drygen . . . | 29,89 | » | 36,24 | » | 29,58 | » |
| | 100,00 | » | 100,00 | » | 100,00 | » |
| | | | | | 53,98 | » |
| | | | | | 46,02 | » |
| | | | | | 100,00 | » |
| | | | | | | 63,3 |
| | | | | | | 36,7 |
| | | | | | | 100,0. |

§. 1702.

a) Das Chromoxydul (Chrom-Protoxyd) erhält man: a) wenn metallisches Chrom so lange an der Luft erhitzt wird, - bis es lilasfarben erscheint, wobey es durch das Oxygen der Atmosphäre oxydirt wird; b) wenn man Chromoxyd oder Chromsäure in verschlossenen Gefäßen erhitzt, wobey Oxygengas entweicht, und das Oxydul im Rückstande bleibt; am besten aber c) wenn man chromsaures Mercur in einer Glasretorte glühet, wobey metallisches Mercur und Oxygengas ausgetrieben wird, während das reine Oxydul im Rückstande bleibt.

Daselbe erscheint als ein dunkelgrünes Pulver, welches feuerbeständig und unschmelzbar ist, im erhitzten Zustande hell röthlichbraun aussieht, und durch Kalium und Natrium schon in der gemeinen Temperatur, durch Kohle aber nur in der heftigsten Weißglühhitze desoxydirt wird. Es findet in der Glas- und Emailmahlercy durch seine grünfärbende Eigenschaft eine nützliche Anwendung, und ist als färbender Bestandtheil in mehreren Mineralien, als im Smaragd, Serpentin u. s. w. enthalten.

§. 1703.

aa) Verbindungen des Chromoxyduls. Das Chromoxydul verbindet sich mit gleich hoch zusammengesetzten Körpern zu höheren Zusammensetzungen. Diejenigen dieser Verbindungen, die es mit Säuren darstellt, die Chromoxydulsalze, insbesondere besitzen eine schön grüne Farbe. Sie werden zerlegt: durch reine Alkalien, carbonsaure Alkalien, Schwefelhydrogen-Alkalien und Carbonazot-Eisenoxydul-Kaliumoxyd (blauf. Eisenkali), welche einen grünen Niederschlag bewirken (den reine Alkalien im Uebermaß zugesetzt aber wieder auflösen), durch Galläpfelinctur, welche einen braunen Niederschlag veranlaßet, und durch Hitze, wobey sie die Säure fahren lassen. — Man erzeugt diese Salze in der

Regel durch Auflösung des Chromorydulhydrates in Säuren, weil das geglühte Chromoryd der Einwirkung der Säuren hartnäckig widersteht. Im Einzelnen fennet man folgende Verbindungen des Chromoryduls.

§. 1704.

1) Chromorydul mit Wasser. Das Chromorydulhydrat wird ohne Zweifel bey mehreren Zersetzungen der Chromorydulsalze durch (den in diesen Salzen enthaltenen Säuren) näher verwandte Basen gebildet; aber bisher erhält man dasselbe dennoch am besten: wenn man eine Auflösung des chromsauren Kaliumoxydes mit viel Schwefelsäure versetzt (wobey schwefelsaures Kaliumoxyd gebildet, und die Chromsäure frey gemacht wird, und mit der überschüssigen Schwefelsäure in der Auflösung bleibt), und dann Schwefelhydrogen in die Flüssigkeit strömen läßt (wobey die Chromsäure, unter Wasserbildung und Fällung des Schwefels, zu Chromorydul desoxydirt, und mit der Schwefelsäure zu schwefelsaurem Chromorydul verbunden wird), und dann die filtrirte Auflösung mit Kaliumoxydauflösung zersetzt, wobey das Chromorydulhydrat als ein dunkelgrünes Pulver niederfällt. Dieses Hydrat unterscheidet sich vom Dryde sehr wesentlich durch seine Auflöslichkeit in den Säuren. In der Hitze wird es zuerst durch den Verlust des Wassers schwärzlich grau, und dann hellgrün, indem es zum trockenen Drydul verglimmt. Es bestehet nach Berzelius (n. Ang.) aus

In 100 Gewichtstheilen.

| | | | | |
|------------------------|-------|---------|---|---------|
| 1 Aquiv. Chromorydul | = | 1003,64 | » | 74,84 |
| 3 Aquiv. Wasser | . . = | 337,31 | » | 25,16 |
| <hr/> | | | | |
| 1 Aquiv. deseslb. also | = | 1340,95 | » | 100,00. |

§. 1705.

2) Chromorydul mit Salpetersäure. Das salpetersaure Chromorydul erhält man durch unmittelbare Auflösung

des Chromoxydulhydrates in Salpetersäure, als eine grasgrüne Flüssigkeit, welche (nach Brandenburg) in dunkelgrünen, leichten Blättchen krystallisirt, die im kalten Wasser fast unauflöslich, und daher beynahe ganz geschmacklos sind. Es enthält nach Berzelius (n. Ang.)

| In 100 Gewichtstheilen. | | |
|-------------------------|-----------|----------|
| 1 Aquiv. Chromoxydul | = 1003,64 | » 33,06 |
| 3 Aquiv. Salpetersäure | = 2031,78 | » 66,94 |
| 1 Aquiv. desselben also | | |
| | = 3035,42 | » 100,00 |

§. 1706.

3) Chromoxydul mit Salzsäure. Das salzsaure Chromoxydul wird durch unmittelbare Auflösung des Chromoxydulhydrates oder des carbonsauren Chromoxyduls (in welchem Falle die Carbonsäure mit Aufbrausen entweicht) in der Salzsäure als eine grüne Auflösung erzeugt, die nicht krystallisirbar ist, sondern beym Verdünsten eine grüne (nach Bauquelin rothe), zerfließliche, im schwachen Weingeist auflösliche Masse, und in noch stärkerer Hitze einen unauflöslichen grünen Rückstand hinterläßt, welcher bas. salzsaures Chromoxydul zu seyn scheint. Das neutrale Salz bestehet nach Berzelius (n. Ang.) aus

| In 100 Gewichtstheilen. | | |
|---------------------------|-----------|----------|
| 1 Aquiv. Chromoxydul . | = 1003,64 | » 49,40 |
| 3 Aquiv. Salzsäure . . | = 1027,95 | » 50,60 |
| 1 Aquiv. desselben also . | | |
| | = 2031,59 | » 100,00 |

§. 1706. C. U. Dieses Salz ist hydrochlorinsaures Chromoxydul (B. I. S. 446). Die grüne oder rothe, nach der Verdunstung bis zur Trockenheit zurückbleibende Masse hingegen ist eine binäre Zusammensetzung aus Chlorine und Chrom, Chlorinchrom (B. I. S. 443).

§. 1707.

4) Chromoxydul mit Carbonsäure. Das carbonf. Chromoxydul (kohlen-saure Chromoxydul) fällt als ein grünlich

blauer Niederschlag zu Boden, wenn man das salzsaure Chromorydul im Wege doppelter Wahlverwandschaft durch carbonsaure Alkalien zersetzt. Im Wasser ist es unauf löslich, wird aber von tropfbaren carbonsauren Alkalien aufgelöst (weßhalb man bey der Vereitung die carbonf. Alkalien nicht im Übermaß hinzugießen darf). Es enthält nach Berzelius (n. Ang.)

In 100 Gewichtstheilen.

| | | | | |
|-------------------------|---|---------|---|---------|
| 1 Aquiv. Chromorydul | = | 1003,64 | » | 54,85 |
| 3 Aquiv. Carbonsäure . | = | 825,99 | » | 45,15 |
| <hr/> | | | | |
| 1 Aquiv. desselben also | = | 1829,63 | » | 100,00. |

§. 1708.

5) Boronsäure mit Chromorydul. Das boronsaure Chromorydul kennet man zwar für sich allein noch nicht. Da aber das basische boronsaure Sodiumoxyd mit dem Chromorydul zur grünen halbverglasten Verbindung schmilzt, so kann man nicht nur annehmen, daß ein solches Salz wirklich existire, sondern man muß zugleich diese Verbindung als ein Doppelsalz aus neutralem boronsaurem Sodiumoxyd und Sodiumoxyd-Chromorydul betrachten (in der früheren Zeit unrichtiger als eine Verbindung aus boronsf. Sodiumoxyd und boronsf. Chromorydul angesehen, B. I. S. 432).

Das neutrale Salz würde nach Berzelius (n. Ang.) bestehen aus

In 100 Gewichtstheilen.

| | | | | |
|-------------------------|---|---------|---|---------|
| 1 Aquiv. Chromorydul | = | 1003,64 | » | 55,37 |
| 3 Aquiv. Boronsäure . | = | 808,96 | » | 44,63 |
| <hr/> | | | | |
| 1 Aquiv. desselben also | = | 1812,60 | » | 100,00. |

§. 1709.

6) Chromorydul mit Phosphorsäure. Das phosphorsaure Chromorydul fällt bey der Zersetzung des salzsauren Weisners Chemie. IV.

Chromorydul durch phosphorsaures Kaliumoxyd im Wege doppelter Wahlverwandtschaft als ein perlfarbened Pulver nieder, welches im Wasser schwer auflöslich, aber auflöslich in einem Übermaß der Phosphorsäure ist, und nach Berzelius (n. Ang.) enthält

In 100 Gewichtstheilen.

2 Aquiv. Chromorydul = 2007,28 » 42,85

3 Aquiv. Phosphorsäure = 2676,90 » 57,15

1 Aquiv. desselben also = 4684,18 » 100,00.

Nach Wauquelin wird das Chromorydul von der wässerigen Phosphorsäure sehr leicht mit smaragdgrüner Farbe aufgelöst; ob aber hierbey ein saures Salz gebildet werde, ist noch näher zu untersuchen.

§. 1710.

7) Chromorydul mit schwefliger Säure. Das schweflige saure Chromorydul wird durch unmittelbare Auflösung des Chromorydulhydrates in wässriger schwefliger Säure bereitet. Es ist aber noch wenig untersucht, und enthält nach Berzelius (n. Ang.)

In 100 Gewichtstheilen.

1 Aquiv. Chromorydul = 1003,64 » 45,47

3 Aquiv. schwefl. Säure = 1263,48 » 54,53

1 Aquiv. desselben also = 2267,12 » 100,00.

§. 1711.

8) Chromorydul mit Schwefelsäure. Das schwefelsaure Chromorydul erhält man durch unmittelbare Auflösung des Chromorydulhydrates, oder des carbonsauren Chromoryduls (in welchem Falle die Carbonensäure mit Aufbrausen entweicht) in verdünnter Schwefelsäure, als eine dunkle grasgrüne Auflösung, welche gegen ein brennendes Licht gehalten violett erscheint. Wird diese Auflösung vollkommen mit dem Drydul gesättiget, so entsteht

eine nicht krystallisirbare Masse; ist hingegen ein Ueberschuß der Säure vorhanden, so schießet sie beim Verdünsten (n. Zohn) zu schönen regelmäßigen oder auch geschobenen Oktaedern von gesättigt violetter Farbe an, die wahrscheinlich ein saures Salz sind. In der Hitze verwittern diese Krystalle, und lassen sich dann leicht zu einem grünlich blauen Pulver zerreiben. — Das neutrale Salz bestehet nach Berzelius (n. Ang.) aus

In 100 Gewichtstheilen.

1 Äquiv. Chromoxydul = 1003,64 » 40,03

3 Äquiv. Schwefelsäure = 1503,48 » 59,97

1 Äquiv. desselben also = 2507,12 » 100,00

In der Hitze behandelt wird dieses Salz im Wasser unauflöslich, wahrscheinlich indem es in ein basisches Salz übergeht. — Mit Alaun versetzt gibt es ein sehr hoch zusammengesetztes Salz, welches nach Ruffin Puschkin in amethystfarbenen Oktaedern krystallisirt.

§. 1712.

9) Chromoxydul mit Kaliumoxyd. Die Verbindung aus beiden, das Chromoxydul-Kaliumoxyd (Chromoxydul-fali) entsteht, wenn man Chromoxydulhydrat in Kaliumoxydlauge auflöset. Sie erscheint als eine schöne grüne Flüssigkeit, die aber sehr zersezbar ist, da sie schon durch Erhizung, indem das Oxygen der Atmosphäre absorhirt wird, einen Theil des Oxyduls in grünen Glocken fallen läßt, während der Rest unter Entfärbung in Chromsäure übergeht, die mit dem Kaliumoxyd als chromsaures Kaliumoxyd in der Auflösung bleibt.

§. 1713.

10) Chromoxydul mit Natriumoxyd. Beide verhalten sich wie vom Kaliumoxyd (§. 1712) angeführt ist. (Siehe auch §. 1708.)

§. 1714.

11) Chromoxydul mit Arsenikssäure. Daß arsenikssaurer Chromoxydul fällt als ein perlfarbened Pulver nieder, wenn man salzsaures Chromoxydul im Wege doppelter Wahlverwandschaft durch arsenikssaures Kaliumoxyd zersetzt. Es bestehet nach Berzelius (n. Ang.) aus

| In 100 Gewichtstheilen. | | |
|-------------------------|-----------|-----------|
| 2 Äquiv. Chromoxydul | = 2007,28 | » 31,71 |
| 3 Äquiv. Arsenikssäure | = 4322,31 | » 68,29 |
| | | |
| 1 Äquiv. desselben also | = 6329,59 | » 100,00. |

§. 1715.

12) Chromoxydul mit Carbonazot im Max. Man kennet zwar die directe Verbindung aus beyden noch nicht, doch ist noch zu untersuchen, ob der grüne Niederschlag, welchen das Carbonazot-Eisenoxydul-Kaliumoxyd (blaus. Eisenkali) in den Auflösungen der Chromoxydulsalze hervorbringet, nicht etwa ein Doppelsalz (B. I. S. 428) ist, welches diese Verbindung als näheren Bestandtheil enthält. — Dieselbe würde nach Berzelius (n. Ang.) enthalten:

| In 100 Gewichtstheilen. | | |
|---------------------------|-----------|-----------|
| 1 Äquiv. Chromoxydul | = 1003,64 | » 49,63 |
| 3 Äquiv. Carbonazot im M. | = 1018,68 | » 50,37 |
| | | |
| 1 Äquiv. desselben also | = 2022,32 | » 100,00. |

§. 1716.

13) Fernere Verbindungen des Chromoxyduls. Diese (B. I. S. 401) kommen in der Folge, in so fern man sie kennt, gehörigen Orts insbesondere noch vor.

§. 1717.

b) Das Chromoxyd (Chromdeutoxyd, braunes Chromoxyd) erhält man: a) durch anhaltende mäßige Erhitzung

des Chromoxyduls an der Luft, woben die höhere Oxydation (obwohl sehr langsam) durch letztere bewirkt wird; b) durch Digestion der Chromsäure mit Alkohol (n. Sohn), woben ohne Zweifel an die Bestandtheile des Alkohols Oxygen abgegeben wird; c) durch Digestion der Chromsäure mit Ammoniak, woben eben so an die Bestandtheile des Ammoniaks (wahrscheinlich an das Hydrogen) Oxygen abgegeben wird; am besten verfährt man aber d) wenn man salpetersaures Chromoxydul bis zur gänzlichen Zersetzung der Salpetersäure erhitzt, und wiederholt mit Salpetersäure übergießet, und abermahls bis zur gänzlichen Zerstörung und Verflüchtigung derselben auf dem Feuer hält (doch darf dieses auch nicht zu lange fortgesetzt werden, weil sonst Chromsäure entsethet). Das Chromoxyd erscheint in allen Fällen als ein glänzendes Pulver, welches die dunkelbraune Farbe des Eisenmoths besitzt.

Es wird zersetzt: aa) durch Glühen, woben Oxygen gas entweicht, und Chromoxydul im Rückstande bleibt; bb) durch Salzsäure, woben oxydirte Salzsäure davon gehet, und Chromoxydul zurück bleibt. In den Säuren ist es unauflöslich, wird aber durch anhaltende Digestion mit Salpetersäure zur Chromsäure oxydirt.

§. 1718.

aa) Verbindungen des Chromoxydes. Das Chromoxyd verbindet sich mit andern gleich hoch zusammengesetzten Körpern, und insbesondere mit Säuren zu Chromoxydsalzen, die noch wenig untersucht sind. — Diese letztern werden meistens durch Auflösung des Chromoxydhydrates in den Säuren bereitet, weil das geglühte Chromoxyd in den letzteren nicht auflöslich ist. Man hat bis jetzt die folgenden hierher gehörigen Verbindungen aufgefunden.

S. 1719.

1) Chromoxyd mit Wasser. Das Chromoxydhydrat erhält man: a) wenn man salpetersaures Chromoxyd in Wasser auflöst, und durch Ammoniak zersetzt, woben dasselbe niedergeschlagen wird; b) wenn man die Auflösung eines Chromoxydulsalzes mit oxydirter Salzsäure anschwängert, und dann mit Kaliumoxydauflösung fället, woben eine Verbindung der in dem Salze enthaltenen Säure mit Kaliumoxyd und salzsaures Kaliumoxyd entstehet, und das ausgeschiedene Chromoxydul zuerst mit dem frey werdenden Drygen zum Dryde, und dann mit Wasser zum Chromoxydhydrate verbunden wird; c) wenn man wässerige Chromsäure mit einer hinreichenden Menge schweflichter Säure vermischt, woben erstere an letztere Drygen abtritt, und schwefelsaures Chromoxyd gebildet wird, aus welchem man das Hydrat durch Ammoniak präcipitirt. Es soll endlich auch d) entstehen, wenn man das chromsaure Ammoniak anhaltend im Kochen erhält, woben wahrscheinlich das Hydrogen des Ammoniacs die Desoxydation bewirkt.

Dasselbe erscheint als eine rothbraune Substanz, die im Wasser nicht, wohl aber in Säuren auflöslich ist. Im Feuer wird es in verdampfendes Wasser, und in zurückbleibendes Dryd zersetzt.

S. 1720.

2) Chromoxyd mit Salpetersäure. Das salpetersaure Chromoxyd entstehet, wenn man salpetersaures Chromoxydul bis zur theilweisen Zersetzung erhitzt, und einige Mahle mit Salpetersäure übergießet, und diese wieder abziehet; woben das Chromoxydul auf Kosten eines Theils der Salpetersäure höher oxydirt wird, und in diesem Zustande mit der übrigen Säure verbunden bleibt. Die Auflösung dieses Salzes hat eine röthliche Farbe, und wird

durch Alkalien unter Niederschlagung des Chromorydhydrates zersetzt (S. 1719, a), durch Hitze aber (S. 1717) auf die Art, daß sämtliche Salpetersäure entweicht, und Chromoryd im Rückstande bleibt.

Nach Brandenburg, welcher dieses Salz als saures salpetersaures Salz betrachtet, gibt es auch ein neutrales salpetersaures Chromoryd, welches eine gelbe Farbe hat, und durch Erhitzung des salpetersauren Chromoryduls bis beynah zum Glühen entsteht.

Godon endlich fand, als er eine Auflösung des Mercuris in Salpetersäure durch Chromsäure präcipitirte, daß die über dem Niederschlag bleibende Flüssigkeit auch Chromoryd enthielt, eine amethystrothe Farbe zeigte, und durch Verdampfung oktaëdrische Krystalle von rother ins violette spielender Farbe gab, die er ebenfalls für salpetersaures Chromoryd ansah.

Aus allem diesem sehen wir, daß über die Eigenschaften dieses Salzes noch nähere Untersuchungen nothwendig sind.

S. 1721.

3) Chromoryd mit Salzsäure. Das salzsaure Chromoryd entsteht, wenn man Chromorydhydrat in Salzsäure auflöset. Bey der Verdampfung krystallisirt es nicht, sondern hinterläßt, unter Entbindung von oxydirter Salzsäure, ein braune Salzmasse, die durch fortgesetzte Erhitzung endlich in salzsaures Chromorydul umgewandelt wird.

S. 1722.

4) Chromoryd mit Schwefelsäure. Das schwefelsaure Chromoryd wird durch Behandlung der in Wasser aufgelösten Chromsäure mit einer verhältnismäßigen Menge schwefliger Säure erzeugt (S. 1719, c; S. 1724, d);

ist aber noch nicht näher untersucht. Durch Zersetzung mit Alkalien läßt es Chromoxydhydrat fallen.

§. 1723.

b) Fernere Verbindungen des Chromoxydes kennet man zur Zeit noch nicht.

§. 1724.

c) Die Chromsäure (Chrom-Peroxyd) wird erzeugt: a) wenn man das Chrom, Chromoxydul oder Chromoxyd anhaltend mit immer erneuertem Zusatze von Salpetersäure erhitzt, wobey die höhere Oxydation auf Kosten der letztern eingeleitet wird; b) wenn man Chromoxydul mit Kaliumoxydhydrat, und in Berührung mit der Atmosphäre, anhaltend erhitzt, wobey (B. III. S. 42) die höhere Oxydation auf Kosten der Atmosphäre bewirkt, und die entstandene Chromsäure sogleich mit dem Kaliumoxyd verbunden wird; c) wenn man das Chrom, Chromoxydul oder Chromoxyd mit salpetersaurem Kaliumoxyd zu wiederholten Mahlen erhitzt, wobey die höhere Oxydation auf Kosten des salpetersauren Kaliumoxydes Statt findet, und die erzeugte Chromsäure ebenfalls an das Kaliumoxyd gebunden wird. Isolirt aber erhält man diese Säure: d) wenn man chromsaures Bleioxyd mit Schwefelsäure kalt behandelt, wobey schwefelsaures Bleioxyd entstehet, und die Chromsäure ausgeschieden wird; am besten endlich erreicht man die Absicht e) wenn man chromsaures Baryumoxyd eben so, und mit der Vorsicht durch Schwefelsäure zersetzt, daß die Flüssigkeit durch einen neuen Zusatz von Schwefelsäure nicht mehr getrübt wird, und daß der Niederschlag, den sie mit Barytwasser gibt, in Salpetersäure vollkommen auflöslich sey, und diese Flüssigkeit dann durch Abdampfen zur Krystallisation bringet. — Auch wird die Chromsäure ausgeschieden

f) wenn man chromsaures Baryumoryd in Salpetersäure auflöset, und dann mit Schwefelsäure das Baryumoryd niederschlägt, und durch Erhizung die Salpetersäure austreibt; oder g) wenn man chromsaures Silberoryd in 15 Th. Wassers vertheilt, und so lange tropfenweise Salzsäure hinzufüget, bis das Silberoryd als salzsaures Silberoryd niedergeschlagen ist (und die Flüssigkeit also weder mit Silberauflösung, noch mit Salzsäure getrübt wird), worauf das filtrirte Fluidum entweder bis zur Syrupsdicke abgedampft, und zur Krystallisation gebracht, oder zur Trockenheit verdunstet wird.

Die Chromsäure erscheint, je nachdem sie zur Krystallisation eingeleitet, oder durch fortgesetzte Abdampfung daran mehr oder weniger gehindert wurde, entweder in prismatischen Nadeln von bräunlichrother Farbe, oder in undeutlichen körnigen Krystallen, oder in der Gestalt eines dunkeln gelblich rothen Pulvers. Sie besitzt einen höchst unangenehmen, sauren und herben metallischen Geschmack, röthet stark das Lackmuspapier, und ziehet begierig die Feuchtigkeit an; so zwar, daß sie nicht nur an der Luft sehr bald zu einer goldgelben oder saffranfärbigen Flüssigkeit zerfließt, sondern auch im Wasser sehr auflöslich ist. — Sie bestehet übrigens nur durch einen schwachen Zusammenhang ihrer Bestandtheile, und wird daher zersezt: aa) durch Erhizung bis zu einem gewissen Grade der Temperatur, wobey sie Oryngengas fahren läßt, und in Chromorydul übergethet; bb) durch Erhizung mit Kalium oder Sodium, wobey die Desorydation derselben (ob bis zum metallischen Zustande, ist noch nicht genau erforscht) unter Lichtentbindung Statt findet; cc) durch starke Erhizung mit Kohle, wobey die Säure bis zum metallischen Zustande reducirt wird; dd) durch Behandlung mit schweflichter Säure, wobey sie, nach Verhältniß der Menge, in welcher die schweflichte Säure angewendet wird, entweder in Chrom-

orydul oder in Chromoryd desorydirt, und mit der eben dadurch entstandenen Schwefelsäure verbunden wird (§. 1719, c; und §. 1722); ee) durch Digestion mit Salzsäure, wobey diese zum Theil Drygen anziehet, und als oxydirte Salzsäure entweicht, während ein anderer Theil mit dem durch die Desorydation der Chromsäure entstandenen Chromoryd zu salzsaurem Chromoryd vereiniget wird; ff) durch Schmelzung mit bas. boronsaurem Sodiumoryd, wobey die Chromsäure unter Entbindung von Drygen gas zu Chromorydul desorydirt, und mit den Bestandtheilen jenes Salzes zum glasartigen Doppelsalze (§. 1708) verbunden wird; gg) durch Ammoniak (§. 1719, d); hh) durch organische Körper, bey deren Berührung sie sogleich Drygen verliert, und in Chromorydul umgewandelt wird; aus welchem Grunde sie denn auch schon bey der Auflösung in Weingeist zu Chromorydul reducirt wird, und ein mit derselben getränktes Papier, aus derselben Ursache am Lichte sehr bald eine grüne Farbe annimmt.

§. 1725.

aa) Verbindungen der Chromsäure. Die Chromsäure verbindet sich mit andern gleich hoch zusammengesetzten Körpern zu höheren Zusammensetzungen, die größtentheils von Richter, Wauquelin und John untersucht worden sind. Diejenigen, die sie mit Basen darstellt, d. i. die chromsauren Salze insbesondere zeichnen sich, in so ferne sie bis jetzt erforscht wurden, durch folgende Eigenschaften aus. Diejenigen, deren Basen an sich ungefärbt oder weiß sind, besitzen durchgängig eine gelbe oder morgenrothe Farbe, die übrigen sind anders, und manche sehr schön gefärbt. Die meisten werden durch Erhitzung zersetzt, doch sind hiervon das chromsaure Kalium- und Sodiumoryd ausgenommen, die ohne verändert zu werden viel Hitze ertragen können. Durch stärkere Mineralsäuren werden sie alle zersetzt, und

die Schwefelsäure insbesondere scheidet die Chromsäure als solche ab, während die Salzsäure die chromsauren Salze in Chromoxyd- oder Chromoxydulsalze unwandelt, und dabei selbst in oxydirte Salzsäure übergeht (S. 1724). — Im Einzelnen kennen wir folgende Verbindungen der Chromsäure.

§. 1726.

1) Chromsäure mit Wasser. Als Chromsäurehydrat können wir mit vieler Wahrscheinlichkeit die krystallisirte Chromsäure ansehen; ob aber die pulverige Chromsäure kein Wasser enthalte, ist noch näher zu untersuchen.

§. 1727.

2) Chromsäure mit Kaliumoxyd. Das chromsaure Kaliumoxyd (chromsaure Kali) erhält man a) ohne Zweifel am reinsten, wenn man die reine Chromsäure mit Kaliumoxydhydrat sättiget. Gewöhnlich aber b) bereitet man dasselbe aus dem, in der Natur am häufigsten vorkommenden Chromeisenstein, welcher größtentheils aus Eisenoxydul und Chromoxydul bestehet, und nur eine kleine Beimischung von Aluminium- und Siliciumoxyd enthält, auf folgendem Wege. — 2 Theile Chromeisenstein werden fein gepulvert mit 1 Th. salpetersaurem Kaliumoxyd vermischt, und einige Zeit hindurch in einem Schmelztiegel geglüht. Dabei wird das Chromoxydul auf Kosten der Salpetersäure höher oxydirt, und als Chromsäure mit dem Kaliumoxyde verbunden; welche Verbindung man mit Wasser auslaugt. Der dabei unaufgelöst bleibende Rückstand, welcher unzersetztes Chromerz und einen Ueberschuß von oxydirtem Eisen enthält, wird hierauf zur Beseitigung des Letztern mit Salzsäure digerirt, die das Eisenoxyd auflöst. Der dann noch übrig bleibende Rest ist nun bloß unzersetztes Erz, welches man folglich neuerdings, und so oft

abwechselnd mit der entsprechenden Menge salpetersauren Kaliumoxydes zu glühen, und nachher mit Salzsäure auszuziehen hat, bis es gänzlich zerlegt worden ist. Die sämtliche bey der Auslaugung des mit salpetersaurem Kaliumoxyd geglühten Erzes enthaltene, und zusammengegoßene Flüssigkeit, welche nun bloß chromsaures Kaliumoxyd und eine geringe Beymischung von Alumium- und Siliciumoxyd enthält, wird endlich, zur Beseitigung dieser fremden Beymischungen, mit reiner Salpetersäure sorgfältigst neutralisirt, filtrirt und abgedampft, damit das chromsaure Kaliumoxyd krystallisire; worauf die Krystalle allenfalls auch wiederholt in Wasser aufgelöst, und neuerdings durch Abdampfung zum Anschießen gebracht werden können.

Das chromsaure Kaliumoxyd erscheint in kleinen, im Wasser sehr auflöselichen, säulenförmigen Krystallen, die eine zitronengelbe Farbe besitzen, und beym Erhitzen roth, beym Erkalten aber wieder gelb werden. Sie enthalten nach Berzelius (n. Ang.)

| | | In 100 Gewichtstheilen | |
|------------------------|---|------------------------|--------------------|
| | | n. Berzel. | n. Richter |
| 1 Aquiv. Chromsäure | = | 1303,64 | » 52,49 » 46,23 |
| 1 Aquiv. Kaliumoxyd | = | 1179,83 | » 47,51 » 53,77 |
| 1 Aquiv. desselb. also | = | 2483,47 | » 100,00 » 100,00. |

Nach Wauquelin gibt es auch ein saures Salz, welches in luftbeständigen, morgenröthen, vierseitigen Tafeln krystallisirt, und im Wasser sehr auflöselich ist.

Das chromsaure Kaliumoxyd bildet mit dem carbonsauren und mit dem schwefelsauren Kaliumoxyd eigenthümliche Doppelsalze.

S. 1728.

3) Chromsäure mit Natriumoxyd. Das chromsaure Natriumoxyd (chromsaures Natron) erhält man durch Sättigung der Chromsäure mit Natriumoxydhydrat, und ohne

Zweifel auch auf jenem Wege, auf welchem das chromsaure Kaliumoxyd (S. 1727, b) erzeugt wird. Dasselbe kristallisirt (n. John) in dünnen sechsseitigen Tafeln, die durchsichtig und von gelber Farbe, im Wasser leicht, im Alkohol schwer auflöslich sind, weder sauer noch alkalisch reagiren, und nach Berzelius (n. Ang.) enthalten:

| | In 100 Gewichtstheilen | |
|----------------------------------|------------------------|------------|
| | n. Berzel. | n. Richter |
| 1 Äquiv. Chromsäure = 1303,64 | » 62,51 | » 61,61 |
| 1 Äquiv. Natriumoxyd = 781,84 | » 37,49 | » 38,39 |
| 1 Äquiv. desselb. also = 2085,48 | » 100,00 | » 100,00. |

Nach Richter gibt es auch ein saures Salz, welches eine röthliche, und bey hinreichendem Ueberschuß der Säure eine rubinrothe Farbe besitzt.

S. 1729.

4) Chromsäure mit Baryumoxyd. Das chromsaure Baryumoxyd (chromsaurer Baryt) erhält man, wenn man chromsaures Kaliumoxyd im Wege doppelter Wahlverwandtschaft durch salpetersaures Baryumoxyd zerlegt, als ein hellgelbes Pulver, welches im Wasser unauflöslich, aber auflöslich in der Salpetersäure ist. Es enthält nach Berzelius (n. Ang.)

| | In 100 Gewichtstheilen | | |
|----------------------------------|------------------------|-----------------|-----------|
| | n. Berz. | n. A. Bauquelin | Richter |
| 1 Äquiv. Chromsäure = 1303,64 | » 40,52 | » 40,16 | » 38,31 |
| 1 Äquiv. Baryumox. = 1913,86 | » 59,48 | » 59,84 | » 61,69 |
| 1 Äquiv. desselb. also = 3217,50 | » 100,00 | » 100,00 | » 100,00. |

In der Porzellanmanufactur kann dasselbe, nach Goudon, eine sehr mannigfaltige Anwendung finden, da es dem Porzellan eine gelblich grüne Farbe ertheilt. Auch dient es zur Darstellung der reinen Chromsäure (S. 1724).

§. 1730.

5) Chromsäure mit Strontiumoxyd. Das chromsaure Strontiumoxyd (chromsaurer Strontian) wird durch unmittelbare Sättigung des carbonsauren Strontiumoxydes mit Chromsäure, unter Ausscheidung der Carbonsäure bereitet, kann aber ohne Zweifel wie das vorige Salz (§. 1729) auch im Wege doppelter Wahlverwandtschaft erzeugt werden. Es erscheint (n. John) als ein hellgelbes, im Wasser unauflösliches Pulver, und enthält nach Berzelius (n. Ang.)

| | In 100 Gewichtstheilen | |
|--------------------------|------------------------|------------|
| | n. Berzel. | n. Richter |
| 1 Aquiv. Chromsäure = | 1303,64 » 59,17 | » 59,38 |
| 1 Aquiv. Strontiumox. = | 1294,60 » 49,83 | » 49,12 |
| 1 Aquiv. desselb. also = | 2598,24 » 100,00 | » 100,00. |

§. 1731.

6) Chromsäure mit Calciumoxyd. Das chromsaure Calciumoxyd (chromsaurer Kalk) erhält man durch unmittelbare Zusammensetzung, und ohne Zweifel auch durch doppelte Wahlverwandtschaft. Dasselbe ist im Wasser leicht auflöslich, krystallisirt in seidenglänzenden gelblich braunen Platten, und enthält nach Berzelius (n. Ang.)

| | In 100 Gewichtstheilen | |
|--------------------------|------------------------|------------|
| | n. Berz. n. A. | n. Richter |
| 1 Aquiv. Chromsäure = | 1303,64 » 64,67 | » 63,54 |
| 1 Aquiv. Calciumoxyd = | 712,06 » 35,33 | » 36,46 |
| 1 Aquiv. desselb. also = | 2015,70 » 100,00 | » 100,00. |

§. 1732.

7) Chromsäure mit Magniumoxyd. Das chromsaure Magniumoxyd (chromsaure Bittererde) wird durch unmittelbare Zusammensetzung bereitet. Es krystallisirt (n. Bauquelin) in luftbeständigen, durchsichtigen, oraniengelben

sechseitigen Prismen, die (n. Richter) durch carbonsaure Alkalien unter Ausscheidung der Chromsäure zersetzt werden, und nach Berzelius (n. Ang.) enthalten:

| | In 100 Gewichtstheilen | | |
|--------------------------|------------------------|----------------|------------|
| | | n. Berg. n. A. | n. Richter |
| 1 Aquiv. Chromsäure = | 1303,64 | 71,61 | 69,11 |
| 1 Aquiv. Magniumox. = | 516,72 | 28,39 | 30,89 |
| 1 Aquiv. desselb. also = | 1820,36 | 100,00 | 100,00. |

§. 1733.

8) Chromsäure mit Glyciumoxyd. Das chromsaure Glyciumoxyd (chromsaure Beryll-, Süß- oder Smaragderde) erhielt John, indem er das carbonsaure Glyciumoxyd mit Chromsäure sättigte, in Gestalt einer gelben Auflösung, die nicht krystallisirte. — Wird nach eben demselben schwefelsaures Glyciumoxyd mit Chromsäure versetzt, und die Mischung verdünstet, so krystallisirt daraus ein dreysaches Salz, in efflorescirenden Dendriten, deren Zusammensetzung noch nicht näher erforscht ist. — Das neutrale chromsaure Glyciumoxyd enthält nach Berzelius (n. Ang.)

| | In 100 Gewichtstheilen. | | |
|---------------------------|-------------------------|---------|--|
| 3 Aquiv. Chromsäure . = | 3910,92 | 67,01 | |
| 2 Aquiv. Glyciumoxyd . = | 1925,12 | 32,99 | |
| 1 Aquiv. desselben also = | 5836,04 | 100,00. | |

§. 1734.

9) Chromsäure mit Yttriumoxyd. Das chromsaure Yttriumoxyd (chromsaure Yttererde) erhält man, nach John, durch Behandlung des carbonsauren Yttriumoxydes mit Chromsäure. Die Auflösung läßt sich vollkommen neutralisiren, besitzt eine orangengelbe Farbe, einen zusammenziehenden, stechenden Geschmack, und krystallisirt in Dendriten, die aus sehr feinen, theils prismatischen, theils

cubischen Krystallen zusammengesetzt, und im Wasser sehr auflöslich sind. Die Bestandtheile dieses Salzes sind nach Berzelius (n. Ang.)

| | | In 100 Gewichtstheilen. |
|-------------------------------|-------------------|-------------------------|
| 1 Aquiv. | Chromsäure . . . | = 1303,64 » 56,46 |
| 1 Aquiv. | Yttriumoxyd . . . | = 1005,14 » 43,54 |
| 1 Aquiv. desselben also . . . | | = 2308,78 » 100,00. |

§. 1735.

10) Chromsäure mit Siliciumoxyd. Das chromsaure Siliciumoxyd (chromsaure Kieselerde) wird gebildet, wenn man im Wasser fein zertheiltes Siliciumoxydhydrat mit Chromsäure vermischt, woben es als eine gallertartige Masse niedergeschlagen wird, die sich zum rosenrothen, im Wasser unauflöslichen Pulver verdichtet. Dasselbe verträgt unverändert die Hitze des Porzellanofens.

§. 1736.

11) Chromsäure mit Antimonoxyd. Das chromsaure Antimonoxyd (chromsaure Spießglanzoxyd) erhält man im Wege doppelter Wahlverwandtschaft, durch Zersetzung des chromsauren Kaliumoxydes und salzsauren Antimonoxydes, als ein gelblich weißes, im Wasser unauflösliches Pulver, welches nach Berzelius (n. Ang.) enthält:

| | | In 100 Gewichtstheilen. |
|-------------------------------|-------------------|-------------------------|
| 3 Aquiv. | Chromsäure . . . | = 3910,92 » 50,55 |
| 2 Aquiv. | Antimonoxyd . . . | = 3825,80 » 49,45 |
| 1 Aquiv. desselben also . . . | | = 7736,72 » 100,00. |

§. 1737.

12) Chromsäure mit Zinnoxydul. Das chromsaure Zinnoxydul fällt nach Mussin Puschkin als ein hellseledon-grüner Niederschlag zu Boden, wenn man salzsaures

Zinnorydul im Wege doppelter Wahlverwandtschaft durch chromsaures Kaliumoryd zersezt. Nach Berzelius (n. Ang.) enthält es:

| In 100 Gewichtstheilen. | | |
|-------------------------|-----------|-----------|
| 1 Aquiv. Chromsäure . | = 1303,64 | » 43,83 |
| 1 Aquiv. Zinnorydul . | = 1670,58 | » 56,17 |
| 1 Aquiv. desselben also | = 2974,22 | » 100,00. |

§. 1738.

13) Chromsäure mit Telluroxyd. Das chromsaure Telluroxyd erhält man (nach John) durch unmittelbare Auflösung des Telluroxydes in der Chromsäure, als eine nicht deutlich krystallisirende, sondern nur einige weiche runde Körner absezende syrupartige Flüssigkeit von gelber Farbe. — Nach andern Erfahrungen fällt das chromsaure Telluroxyd als ein hellgelbes Pulver nieder, wenn man salpetersaures Telluroxyd durch ein chromsaures Alkali im Wege doppelter Wahlverwandtschaft zersezt. — Es bleibt mithin noch näher zu untersuchen, ob nicht vielleicht dieß letztere als neutrales, und das erstere als saures Salz zu betrachten ist. Die Bestandtheile des neutralen Salzes berechnet Berzelius (n. Ang.) auf

| In 100 Gewichtstheilen. | | |
|-------------------------|-----------|-----------|
| 1 Aquiv. Chromsäure . | = 1303,64 | » 56,43 |
| 3 Aquiv. Telluroxyd . | = 1006,45 | » 43,57 |
| 1 Aquiv. desselben also | = 2310,09 | » 100,00. |

§. 1739.

14) Chromsäure mit Ammoniak. Das chromsaure Ammoniak wird durch unmittelbare Sättigung der Chromsäure mit Ammoniak erzeugt, wobey es sich nach und nach in schön gelben Nadeln absezet, die (n. Richter) an der Luft zerfließen, und im Weingeist unauflöslich sind. Weder das krystallisirte Salz, noch die Auflösung kann aber

die Wärme vertragen, ohne zersezt zu werden, und letztere insbesondere läßt schon bey mäßiger Erhizung braune Glöcken fallen, die ohne Zweifel Chromoxyd sind, da sie durch Glühen (§. 1717) in grünes Chromoxydul übergehen. Dieses Salz enthält nach Berzelius (n. Ang.)

| In 100 Gewichtstheilen. | | |
|-------------------------|-----------|-----------|
| 1 Äquiv. Chromsäure . | = 1303,64 | » 75,23 |
| 2 Äquiv. Ammoniak . | = 429,14 | » 24,77 |
| 1 Äquiv. desselben also | = 1732,78 | » 100,00. |

§. 1740.

5) Fernere Verbindungen der Chromsäure. Diese (B. I. S. 401.) kommen in der Folge gehörigen Orts insbesondere noch vor.

§. 1741.

2) Chrom mit Schwefel. Die Verbindung aus Chrom und Schwefel, oder das Schwefelchrom, wurde in der neuern Zeit ¹⁾ von Lassaigne durch Schmelzen des

¹⁾ Annal. de Chim., 1820, July. Bey den Versuchen über diesen Gegenstand versiel Lassaigne auch auf ein sehr einfaches Verfahren zur Darstellung des Chromgrün's. Er erhizte nämlich gleiche Theile chromsaures Kaliumoxyd und Schwefel eine halbe Stunde hindurch im hessischen Siegel vor der Esse, und reinigte das ausgeschiedene Oxyd durch Auswaschen mit kochendem Wasser von der entstandenen Schwefelleber. — Wenn dieses Grün in der Porzellanmahlerey eben dieselben Dienste leistet, wie das auf anderen Wegen bereitete, so sind die Vortheile des neuen Verfahrens sehr bedeutend; da man hierbey nicht einmahl das reine chromsaure Kaliumoxyd verwenden muß, sondern denselben Erfolg auch mit dem unreinen Salze, so wie es nach dem Auslaugen des mit Chromerz geglühten Alkali (§. 1727. b) erhalten wird, erlangt, wenn man nur vorher durch schwache Schwefelsäure die beygemischten Erden niederschlägt, und die filtrirte Flüssigkeit hierauf verdampfet, u. s. w.

salzsauren Chromoxydul mit Schwefel dargestellt. Dasselbe erschien als eine graulichschwarze, wie Schwefelmolybdän fettig anzufühlende Masse, welche auch wie letzteres einen schwarzen glänzenden Strich gab, bis zum Rothglühen erhitzt wie Pyrophor mit schwefligem Geruch brannte, und ein dunkelgrünes Oxyd hinterließ, durch Salpetersäure nur unter Mitwirkung der Wärme angegriffen, aber von dem Königswasser sehr leicht aufgelöst, und in salzsaures Chromoxydul umgewandelt wurde, und in 100 Gewichtstheilen enthielt:

Chrom 90,47

Schwefel 9,53

100,00.

§. 1742.

3) Fernere Verbindungen des Chroms. Der Umstand, daß im Platinerze Chrom gefunden wird, überzeugt uns zwar, daß das Chrom mit andern Metallen Verbindungen eingehen könne; allein noch kennet man außer diesem Beyspiele die Verbindungen dieser Art nicht näher.

§. 1743.

B) Darstellung des Chroms.

Die Reduction des Chroms zum metallischen Zustande hat bey der großen Verwandtschaft dieses Metalls zum Oxygen immer bedeutende Schwierigkeiten. Am besten gelingt sie indessen (nach Richter), a) wenn man das Chromoxydul mit $\frac{1}{3}$ oder $\frac{1}{2}$ seines eigenen Gewichtes Zuckerkohle vermischt in einer Probiertute, die man sorgfältig verklebt, in demjenigen Theile des Porzellanofens, in welchem die Kapseln eine anfangende Schmelzung erleiden, einen Porzellanbrand aushalten läßt; oder b) (nach Wauquelin) wenn man die Chromsäure in einen Kohlen-

tiegel bringet, und mit Kohlenpulver überschüttet, dann diesen Tiegel in einem Platin- oder Porzellantiegel mit Kohlenpulver ganz umgibt, und so eine Stunde hindurch dem heftigsten Feuer einer Schmiedeeise aussetzet; oder c), wenn man (nach John) das Chromoxydul mit der Hälfte seines Gewichtes Kienruß vermengt, und mit Öhl zu einem Teige zusammen geknetet, in einem mit Kohlenpulver ausgefütterten Schmelztiegel, und mit Kohlenpulver überdeckt, eine Stunde hindurch dem Gebläsefeuer aussetzet. — In allen Fällen wird das oxydirte Chrom durch das Carbon der Kohle desoxydirt, und, nachdem der Tiegel gerüttelt worden ist, das Metallorn am Boden des Tiegels gefunden.

§. 1744.

Alle im Vorigen angezeigten Methoden zur Darstellung der Chromverbindungen gründen sich, wie man bemerkt haben wird, auf die Zerlegung des am häufigsten vorkommenden chromhaltigen Fossils, nämlich des Chromeisens. Ehe man dieses Fossil in größerer Menge entdeckte, wurde das Chrom aber auch aus dem natürlichen chromsauren Bleuroxyd (dem sogenannten rothen Bleyspath), aus dem grünen Serpentinstein, und aus dem natürlich vorkommenden chromsauren Eisenoxyd (chromsauren Eisen), und zwar nach folgenden Verfahrungsarten erzeugt:

Aus dem chromsauren Bleuroxyd. a) Man digerirt das natürliche oder künstliche chromsaure Bleuroxyd, ohne Anwendung der Wärme mit Schwefelsäure, wobey schwefelsaures Bleuroxyd entstehet, und die Chromsaure ausgeschieden wird. Sollte sich nach der Absonderung des schwefelsauren Bleuroxydes noch freye Schwefelsäure in der Flüssigkeit zeigen, so wird diese durch wiederholte Digestion mit etwas chromsaurem Bleuroxyd hinweggeschafft, die Chromsäure aber hierauf durch Verdünsten vom Wasser

befreyt, und auf die oben (S. 1743. b) angeführte Weise reducirt; b) man digerirt 1 Th. des natürlichen oder künstlichen chromsauren Bleorydes zum feinsten Pulver mit Wasser zerrieben, in 3 Th. Salzsäure und etwas hinzugesetztem Weingeist unter Mitwirkung der Wärme bis zur völligen Entfärbung der festen Theile; dabey scheidet die Salzsäure, indem sie sich mit dem Bleoryde verbindet, die Chromsäure aus, die aber auch sogleich vom Weingeist zum Chromorydul desorydirt wird (S. 1724), welches hierauf mit einem andern Theile der Salzsäure zu salzsaurem Chromorydul vereiniget, in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt, während das salzsaure Bleoryd am Boden lieget. Die vollkommen erkaltete grüne Auflösung wird sodann durch Filtration und Auswaschen vom Bodensatz getrennt, bis zur Syrupsdicke eingedampft, und mit Weingeist ausgezogen, welcher das salzsaure Chromorydul auflöset, das etwa noch vorhandene salzsaure Bleoryd aber im Rückstande läßt. Aus dieser geistigen Auflösung sondert man endlich durch die Destillation den Alkohol, löset das rückständige salzsaure Chromorydul im Wasser auf, schlägt darauf durch bas. carbonsaures Kaliumoryd das Chromorydul nieder, und reducirt dasselbe nach der bereits angezeigten Methode (S. 1743, a, c).

Aus dem Serpentin (welcher Calcium-, Magnium-, Aluminium-, Silicium-, Eisen- und Manganoryd, und kaum über $\frac{1}{3}$ Prozent Chromorydul enthält). Man übergießet denselben im fein gepulverten Zustande mit gleichen Theilen concentrirter Schwefelsäure, und sehet 10 Th. Wasser hinzu. Die Schwefelsäure löset die meisten im Serpentin enthaltenen Oryde zu schwefelsauren Salzen auf, und die Flüssigkeit wird, nachdem alle Wirkung aufgehört hat, vom Rückstande gesondert, und so lange durch carbonsaures Kaliumoryd niedergeschlagen, bis der Niederschlag sich von der weißen zur grünlichen Farbe neiget. Bey diesem Verfahren fallen die meisten fremden Oryde zuerst nieder,

und die abgeklärte Flüssigkeit enthält dann meistens nur Eisenoryd und Chromorydul. Diese beyden Dryde werden hierauf durch ein Alkali gänzlich präcipitirt, und der ausgewaschene Niederschlag auf dieselbe Art wie der aus den gleichen Bestandtheilen zusammengesetzte Chromeisenstein (S. 1727, b) weiter geschieden. Diese Methode ist indessen, wie leicht einzusehen, nicht ausgiebig, und ungemein kostspielig.

Aus dem chromsauren Eisenoryd. Dieses wird ganz so behandelt, wie der Chromeisenstein (S. 1727, b), und der Zerlegungsprozeß gehet auch ganz auf dieselbe Art vor sich, nur mit dem Unterschiede, daß hier die Chromsäure bereits gebildet vorhanden ist, und mithin durch Zersetzung der Salpetersäure nicht erst höher oxydirt werden darf. Das auf diesem Wege erzeugte chromsaure Kaliumoryd wird dann mit einer vollkommen gesättigten (also möglichst wenig freye Säure enthaltenden) Auflösung des salpetersauren Mercurorydes im Wege doppelter Verwandtschaft zersezt, und das dabey erzeugte chromsaure Mercuroryd durch Hitze (S. 1702, c) zerlegt, und endlich das hierbey rückständig bleibende Chromorydul auf dem oben (S. 1743, a, c) erwähnten Wege zur metallischen Form reducirt.

S. 1745.

C) Allgemeine Bemerkungen über das Chrom.

Das Chrom kommt in der Natur nicht sehr häufig vor. In größter Menge fand es Klaproth als Dryd im Chromeisenstein, seltener Bauquelin im natürlichen chromsauren Eisen, und Klaproth im natürlichen chromsauren Bley. In noch geringerer Quantität haben es späterhin Bauquelin, Rose, Löwit, Gehlen im Rubin und Spinell, im grünen Serpentin, in den Me-

teorsteinen, in vielen grünen Talksteinen, und im grünen Bleyerz, und John in vielen andern Fossilien als Dryd entdeckt, und letzterer im Platinerze auch metallisch.

Die Seltenheit dieses Metalls, vor der Entdeckung größerer Mengen des Chromeisensteins, ist vielleicht die Hauptursache der ungleichen Meinungen, die noch immer über mehrere Verbindungen desselben herrschen, und von welchen wir, obgleich wir in der vorausgeschickten Darstellung diejenige, für welche die Wahrscheinlichkeit am meisten spricht, befolgt haben, hier dennoch das Merkwürdigste in Kürze berühren müssen. Abweichend von der hier befolgten Ansicht in einigen Fällen sind vorzüglich die Meinungen Godon's, John's und Brandenburg's.

Godon nimmt zwar ebenfalls drey Drydationsstufen des Chroms an, aber sein erstes Dryd (Protord) ist weiß, das zweyte grün (unser Drydul), und das dritte ist unsere Chromsäure. Unser braunes Dryd hat derselbe nicht.

John vermuthet, daß der braune Körper, welchen wir als Dryd betrachten, nicht eine eigenthümliche Drydationsstufe des Chroms, sondern eine Verbindung von Chromsäure und grünem Chromoxyd (unserm Chromoxydul) sey, und stützt sich dabey auf die Erfahrung, daß man diesen braunen Körper auch erhält, wenn man Chromoxydul in Chromsäure digerirt, oder eben so mit Alkohol behandelt. Nach dieser Ansicht hätten wir also nur zwey Drydationsstufen, nämlich: ein Dryd (unser Drydul) und die Säure.

Brandenburg endlich läugnet das Daseyn der Chromsäure gänzlich. Nach seiner Ansicht ist unsere Chromsäure immer nur eine Verbindung des grünen Chromoxydes mit irgend einer Mineralsäure, und gewöhnlich (wenn nämlich bey der Bereitung der Chromsäure Salpetersäure angewendet wurde) mit der Salpetersäure. Dem gemäß sind dann auch unsere chromsauren Salze als dreysache Salze

anzusehen, in denen z. B. unser chromsaures Kaliumoxyd aus Salpetersäure, Kaliumoxyd und Chromoxyd besteht, u. s. w. Diese Ansichten sind indessen von den Chemikern hauptsächlich aus dem Grunde nicht angenommen worden, weil Vauquelin erwiesen hat, daß die Chromsäure auch ohne Einwirkung irgend einer andern Säure auf das Chrom oder dessen Erze erzeugt werden kann.

Im Übrigen gilt von der Metallität des Chroms auch das, was früher schon (B. III. S. 1003) über die Metalle im Allgemeinen angezeigt wird ¹⁾.

¹⁾ Literatur. Über die Entdeckung des Chroms. *Annal. de Chimie*, XXV. p. 21 et 194. — *Chemische Annalen*, Jahr 1798, B. I. S. 183 u. 276. B. II. S. 406. — *Journ. de Min.* LV. 523. — *Allgem. Journ. der Chemie*, B. IV. S. 307 u. 504. — *Neues allg. Journ. d. Chemie*, B. II. S. 687. B. III. S. 220. B. IV. S. 657. B. V. S. 123, 394 u. 494. B. VI. S. 572. — *Annal. de Chimie*, XXVI. p. 259. XXVII. p. 3. XXXI. p. 141. — Über das braune Oxyd; v. Grell's *chemische Annal.* 1798, B. II. S. 445. — Richter, über die neueren Gegenstände der Chemie, St. X. S. 37 u. 43. — Über Godon's Ansichten, *Annal. de Chimie*, LIII. p. 222. — Über Brandenburg's Ansichten, *Journ. d. Chemie und Phys.* B. XIII. S. 274; und in den nordischen Blättern. — Über die Chromoxyde überhaupt. Richter, über die neueren Gegenstände der Chemie, St. X. S. 45. — *Ann. de Mus. d'hist. nat.* Tom. IV. p. 241. — *Neues allg. Journ. d. Chem.* B. V. S. 599. — *Thomson's Ann. of Philos.* Nro. XIV. p. 104—106. — Vauquelin, *Annal. de Chimie*, LXX. — *John's chemische Schriften*, B. III. S. 243, 246 u. 317. — Über chromsaure Salze. *Annal. de Chimie*, XXV. 21. LIII. 225. LXX. 70. — *Neues allgem. Journ. d. Chem.* B. V. S. 123, 384, 598. B. XIII. S. 274, 315, 378. — Richter, über die neuen Gegenst. d. *Chem.* Hft. X. S. 30—86. — *Maquer's chem. Wörterb.*

dritte Ausg. B. I. S. 572. — Thomson's Ann. of Philos. Nro. III. p. 222. Nro. XIV. p. 102. Nro. XXV. p. 75. — Trommsdorff Journ. d. Pharm. B. XXIII. S. 2—16. — Gehlen's Journ. für Chem. u. Phys., B. IV. S. 43. — John's chem. Schriften, B. III. S. 187 bis 192, u. 243 bis 247. B. IV. S. 318—324. — Derselbe in Schweigg. Journ. f. Chem. u. Phys. B. III. S. 378.

1) Beschaffenheit des Chroms

Das Chrom ist ein Metall, welches sich in der Natur

als Chromstein findet, und in diesem Zustande

als Chromstein

Zwey und dreyßigste Unterabtheilung.

Scheel.

§. 1746.

Scheel (Scheelmetall, Lungsteinmetall, Wolframmetall) nennen wir ein eigenthümliches Metall, welches Scheele im oxydirten Zustande, als Säure nämlich, schon im Jahre 1781 im Lungstein entdeckte, und dessen metallische Natur bereits Bergmann vermuthete, welche Vermuthung aber nur erst durch die Gebrüder D'Elhuyart in Spanien bestätigt wurde, als sie 1783 das Metall selbst auch aus dem Wolfram darzustellen vermochten. Im isolirten Zustande (d. i. als Aräoid) erscheint uns das Scheel als eine stark glänzende metallische Substanz, von lichtstahlgrauer Farbe, und (nach D'Elhuyart) 17,6, (nach Bucholz) 17,4, (nach Allen und Aiken) 17,22, und (nach Morveau und Brisson) weniger als 17,00 spec. Gewicht. Es ist sehr hart und spröde, und wird kaum von der Feile angegriffen. Im Feuer übertrifft es an Strengflüssigkeit das Mangan, und schmilzt kaum bey 170° W.; daher es denn auch meistens nur als eine zwar reducirte, aber nicht geschmolzene, lockere, zerreibliche Masse, und nur höchst selten in kleinen Körnern erhalten wird, an welchen einige Chemiker die Neigung des Metalles zur KrySTALLISATION wahrgenommen haben wollen. An der Luft bleibt es in der gemeinen Temperatur unverändert, oxydirt sich aber bald, wenn es zugleich erhitzt wird.

§. 1747.

A) Verbindungen des Scheels.

Im zweyten Grade der chemischen Anziehung tritt es, bey höherer Temperatur, mit mehreren andern Metallen in gegenseitige Auflösung.

In energisch-chemischen Verbindungen desselben hingegen kennet man die folgenden, wobei es sich als chemisches Äquivalent (n. Berzelius ält. Angabe) = 606,06, (n. Berzel. n. Ang.) = 1207,69, und (n. Bischof) = 1212,12 verhält.

S. 1748.

1) Scheel mit Drygen. Man findet in den bisherigen Versuchen die Veranlassung anzunehmen, daß sich das Scheel in drey Verhältnissen mit dem Drygen verbinde, und ein Drydul, ein Dryd, und eine Säure darstelle: doch ist bisher nur noch das Dryd und die Säure einigermaßen untersucht worden, und man gibt die Zusammensetzung derselben folgendermaßen an:

| | Scheel | | Drygen | | Aequiv. d. Zusammenf. |
|-------------------|---|--|-------------------|--|-----------------------|
| Scheeloryd . . . | { (n. Berz. ä. A.) 1 Aequiv. (= 606,06) + 1 | | { Aequiv. (= 100) | | = 706,06 |
| | { (n. Bischof) 1 Aquiv. (= 1212,12) + 2 | | { Aquiv. (= 200) | | = 1412,12 |
| Scheelsäure . . . | { (n. Berz. ä. A.) 1 Aquiv. (= 606,06) + 1½ | | { Aquiv. (= 150) | | = 756,06 |
| | { (n. Bischof) 1 Aquiv. (= 1212,12) + 3 | | { Aquiv. (= 300) | | = 1512,12. |

In 100 Gewichtstheilen

| | Im Dryd | | In der Säure | | |
|--------------|----------------|--------------|---------------------|--|------------------|
| | { n. Berzelius | { n. Bischof | { n. Bischof u. Au. | | { n. D. Gehwart. |
| Scheel . . . | 85,84 | 80 | 86,2 | | 80,32 |
| Drygen . . . | 14,16 | 20 | 13,8 | | 19,68 |
| | 100,00 | 100 | 100 | | 100,00. |

S. 1749.

a) Das Scheelorydul (Scheel-Protoryd) wird erzeugt: a) wenn man bey dem Versuche zur Reduction des Scheelmetalls aus der Scheelsäure die Hitze nicht lang genug unterhält; b) wenn man die Scheelsäure längere Zeit hindurch der Wirkung des Lichtes aussetzet, wobey das Licht die Desorydation veranlasset, und ohne Zweifel Dryngas erzeugt wird (B. II. S. 447); c) wenn man das Metall in Berührung mit der Luft erhitzt; d) wenn man die Scheelsäure mit salzsaurem Zinnoxidul behandelt, wobey dieses zu salzsaurem Zinnoxid oxynirt wird, die eben dadurch desorydirte Scheelsäure aber Scheelorydul hinterläßt; e) wenn man die Scheelsäure mit Schwefel in einem bedeckten Tiegel schmilzt, wobey der Schwefel oxynirt und als schwefligte Säure ausgetrieben wird, während das Scheelorydul im Rückstande bleibt; f) wenn man scheelsaures Ammoniak in einer Retorte unter Ausschluß der Atmosphäre (Berzelius bewirkte dieß, indem er die Mündung der Retorte mit einer Gasleitungsröhre verband, die in Kaliumoxydlauge untergetaucht wurde, und eben so die Tabulatur der Retorte mit einem durch eben diese Lauge abgesperrten Welterischen Sicherheitsrohre verschloß) bis zum Rothglühen so lange erhitzt, als noch Ammoniak entbunden wird, wobey das Drydul (indem ohne Zweifel auch Dryngas entweicht) im Rückstande bleibt.

Daselbe erscheint als eine blauschwarze, nach e u. f. bereitet aber als eine schön indigblaue, lockere Masse von faserigem Gefüge, welche weder durch anhaltendes Rothglühen in verschlossenen Gefäßen, noch durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure verändert wird, aber, in Berührung mit der Luft erhitzt, bald eine gelbe Farbe annimmt, indem sie in Scheelsäure übergeht. In wässerigem Ammoniak und Kaliumoxyd ist dieses Drydul auflöslich (doch löset es sich langsamer auf als die Scheelsäure), und

die Auflösung erscheint farbenlos, und unterscheidet sich nicht von der der Scheelsäure im Ammoniak.

Das Scheelorydul wird noch zu den problematischen Dryden gezählt, und Berzelius insbesondere hält dasselbe für identisch mit der Scheelsäure, und zwar aus dem Grunde, weil er dasselbe durch Behandlung mit Salpetersäure nicht schwerer machen, und also nach seiner Meinung auch nicht höher oxydiren konnte, und weil an demselben, auch wenn es durch Erhitzung an der Luft eine gelbe Farbe annahm, kein Zuwachs am Gewichte wahrzunehmen war. Nähere Untersuchungen über diesen Gegenstand sind mithin um so wünschenswerther, als diese letzte Erfahrung aller Analogie so sehr widerspricht.

S. 1750.

b) Das Scheeloryd (Scheel-Deutoxyd, braunes Scheeloryd) erhielt Berzelius, als er trockene Scheelsäure in einer Glasröhre bis zum Rothglühen erhitzte, und einen anhaltenden Strom von Hydrogengas durch dieselbe leitete; wobey die Säure unter Wasserbildung zum Dryde desoxydirt wurde, welches in der Gestalt eines flohfarbenen Pulvers im Rückstande blieb. Wurde dasselbe an der Luft mäßig erhitzt, so entzündete es sich noch unter der Rothglühitze, und verbrannte wie Zucker, indem es in gelblichgrün gefärbte Scheelsäure überging. Dieses Dryd ist weder in Säuren, noch in Alkalien auflöslich, übrigens aber noch nicht weiter untersucht.

S. 1751.

c) Die Scheelsäure (Scheel-Peroxyd, gelbes Scheeloryd, Lungsteinsäure, Wolframsäure) erhält man: a) durch anhaltende Calcination des Metalls, wobey dieses auf Kosten der Atmosphäre, mit der es in Berührung ist, oxydirt wird; b) durch Digestion des Metalls mit Salpe-

tersäure, wobey die Bildung auf Kosten der Salpetersäure Statt findet; c) wenn man Scheel in oxydirt salzsaurem Gas erhitzt, wobey es mit dunkelrothem Lichte verbrennt, und eine flüchtige orangegelbe Substanz bildet, die mit Wasser behandelt in Scheelsäure und Salzsäure zerfällt; ökonomischer aber: d) wenn man scheelsaures Ammoniak, so lange als noch Ammoniak entweicht, bis zum Glühen erhitzt, wobey die Säure im Rückstande bleibt; oder e) wenn man scheelsauren Kalk mit Salzsäure, oder besser noch mit Salpetersäure digerirt, wobey diese Säuren das Calciumoxyd auflösen, und die Scheelsäure im Rückstande lassen.

Diese Säure erscheint als ein schwefelgelbes Pulver, welches geschmacklos, im Wasser, Alkohol, und in Säuren unauflöslich, dagegen aber in den Alkalien auflöslich ist, und auf die blauen Pflanzenpigmente nicht sauer reagirt.

§. 1752.

aa) Zersetzung der Scheelsäure. Sie wird zersezt a) durch sehr heftige Erhitzung, wobey sie zuerst eine grüne, dann aber eine schwarzbraune Farbe erlangt, indem sie wahrscheinlich zuerst zum Theil zum blauen Oxydul (welches mit der gelben Säure gemischt eine grüne Farbe erzeugt), und dann gänzlich zu demselben Grade desoxydirt wird (was freylich durch die Erfahrungen von Berzelius Widerspruch erleidet, §. 1749); b) durch Erhitzung bis zum Weißglühen mit Kohle, wobey sie zum Metall reducirt wird; c) durch Hydrogengas (§. 1750); d) durch Kalium und Natrium, mit welchen sie schon bey mäßiger Erhöhung der Temperatur Verbrennungssphänomene erzeugt, und wahrscheinlich bis zum metallischen Zustande reducirt wird; e) durch Erhitzung mit Schwefel oder Zinnober (§. 1764).

S. 1753.

bb) Verbindungen der Scheelsäure. Man hat sie bisher weder mit dem Wasser noch mit Säuren verbinden können; dagegen vereinigt sie sich leicht mit den salzfähigen Basen aller Art zu eigenthümlichen Verbindungen, den scheelsauren Salzen (tungsteinsauren, wolframsauren Salzen). Diese Salze besitzen ein beträchtliches spec. Gewicht, und sind feuerbeständig, wenn es ihre Basen sind. Diejenigen mit Alkalien und Erden sind farblos, die übrigen verschieden gefärbt. Nur wenige, als: das scheelsaure Ammoniak, Kalium-, Natrium- und Magnesiumoxyd, sind im Wasser auflöslich, und diese zeigen auch einige Neigung zur Bildung höherer Zusammensetzungen; dann wenn ihren kalten Auflösungen starke Säuren, als: Schwefel-, Salpeter- oder Salzsäure zugesetzt werden, so lassen sie ein weißes Pulver niederfallen, welches die Scheelsäure, etwas von der Basis, und auch etwas von der hinzugesetzten Säure enthält. Geschieht aber dasselbe mit Anwendung der Siedhize, so werden nur gelbe Flocken niedergeschlagen, die reine Scheelsäure sind. — Da die vorerwähnten dreifachen Verbindungen immer einen sauren Charakter zeigen, so sah Scheele anfangs diese für die reine Scheelsäure an. — An scheelsauren Salzen kennen wir die folgenden.

S. 1754.

1) Scheelsäure mit Kaliumoxyd. Das scheelsaure Kaliumoxyd (wolframsaures, tungsteinsaures Kali) erhält man: a) im reinen Zustande, wenn man die Scheelsäure in wässerigem, reinem oder bas. carbonsaurem Kaliumoxyd in hinreichender Menge auflöst. Minder rein wird es auch b) bey der Zersetzung des Wolframs erzeugt, die auf folgende Art geschieht. — Ein Theil des zum feinsten Pulver zerriebenen Wolframs (welcher Scheel-

säure, Eisenoryd, Manganoryd, und meistens auch ein Minimum von Siliciumoryd enthält) wird, mit 3—4 Th. salpetersaurem oder 2—3 Th. bas. carbonsaurem Kaliumoryd gemischt, in einem eisernen oder irdenen Schmelztiegel bis zum ruhigen Flusse geschmolzen, dann ausgegossen, und nach dem Erkalten pulverisirt, und mit 15 Th. Wassers ausgelaugt und filtrirt. Dabey verbindet sich das Kaliumoryd, unter Entweichung der Carbon- oder Salpetersäure, mit der Scheelsäure zu scheelsaurem Kaliumoryd, welches beym Auslaugen vom Wasser aufgelöst wird, während die unauslösllichen Dryde des Eisens und Mangans auf dem Filtrum liegen bleiben. Man bedient sich dieses minder reinen Salzes, welches etwas Siliciumoryd enthalten kann, meistens zur ferneren Verarbeitung auf andere Scheelverbindungen, wie weiterhin gezeigt werden wird.

Das scheelsaure Kaliumoryd zeigt immer vorwaltende alkalische Eigenschaften, ist schwer krystallisirbar, und fällt beym Abdampfen als ein weißes Pulver aus der Auflösung. Sein Geschmack ist herb und metallisch. An der Luft ist es zerfließlich, und eben darum leichtauslösllich im Wasser. Im Feuer schmilzt es schon bey mäßiger Erhitzung. Die Bestandtheile zeigt Berzelius (n. Ang.) folgendermaßen an:

| | | In 100 Gewichtstheilen. | |
|-------------------------|---|-------------------------|-----------|
| 2 Aquiv. Scheelsäure . | = | 3015,38 | » 71,88 |
| 1 Aquiv. Kaliumoryd . | = | 1179,83 | » 28,12 |
| 1 Aquiv. desselben also | = | 4195,21 | » 100,00. |

Nach Berzelius existirt auch ein saures Salz dieser Art, welches die doppelte Quantität Scheelsäure enthält, und zusammengesetzt ist aus

| | | In 100 Gewichtstheilen. | |
|-------------------------|---|-------------------------|-----------|
| 4 Aquiv. Scheelsäure . | = | 6030,76 | » 83,64 |
| 1 Aquiv. Kaliumoryd . | = | 1179,83 | » 16,36 |
| 1 Aquiv. desselben also | = | 7210,59 | » 100,00. |

Wird die Auflösung des erstern unter diesen Salzen mit Salpetersäure vermischt, so fällt ein weißes Pulver nieder, welches sauer und bitter schmeckt, sauer auf die vegetabilischen Pigmente reagirt (und eben darum von Scheele für reine Tungsteinsäure gehalten wurde), 20 Th. Wasser zu seiner Auflösung erfordert, und, da es Scheelsäure, Kaliumoxyd und Salpetersäure enthält, als ein Doppelsalz aus dem zuletzt erwähnten sauren scheelsauren Kaliumoxyd und salpetersaurem Kaliumoxyd angesehen werden kann. — Ähnliche Verbindungen fallen auch nieder, wenn Schwefel- oder Salzsäure zugesetzt wird, und diese Doppelsalze enthalten dann schwefel- oder salzsaures Kaliumoxyd. Die Bildung solcher Niederschläge findet jedoch nur in der gemeinen Temperatur Statt: denn bey der Siedhize wird die Verwandtschaft der Salpetersäure vorherrschend, und sie bindet folglich, wenn die Mischung gekocht wird, das Kaliumoxyd gänzlich, indem die Scheelsäure in der Gestalt von gelben Flocken niedergeschlagen wird.

§. 1755.

2) Scheelsäure mit Natriumoxyd. Das scheelsaure Natriumoxyd (scheelsaures, wolframsaures, oder tungsteinsaures Natron) wird wie das scheelsaure Kaliumoxyd (S. 1754) bereitet, und erscheint in halbdurchsichtigen perlmutterartig glänzenden Rhomboëdern oder vierseitigen Säulen krystallisirt, schmeckt scharf und äzend, ist in 10 Th. kalten und 2 Th. kochenden Wassers auflöslich, und enthält nach Berzelius (n. Ang.)

In 100 Gewichtstheilen.

| | | | | |
|-------------------------|---|---------|---|---------|
| 2 Äquiv. Scheelsäure | = | 3015,38 | » | 79,41 |
| 1 Äquiv. Natriumoxyd | = | 781,84 | » | 20,59 |
| <hr/> | | | | |
| 1 Äquiv. desselben also | = | 3797,22 | » | 100,00. |

Nach Berzelius gibt es auch ein saures Salz, welches die doppelte Menge Scheelsäure enthält. Dieses bestehet aus
 Meißners Chemie. IV.

In 100 Gewichtstheilen.

$$4 \text{ Aquiv. Scheelsäure} = 6030,76 \text{ » } 88,52$$

$$1 \text{ Aquiv. Sodiumoxyd} = 781,84 \text{ » } 11,48$$

$$1 \text{ Aquiv. desselben also} = 6812,60 \text{ » } 100,00.$$

Vor dem Löthrohre schmilzt das erstere Salz leicht, indem es zuerst schwärzlich blau, dann aber braunroth wird. Es verhält sich im Übrigen eben so wie das scheelsaure Kaliumoxyd (S. 1754), und läßt mit den dort angezeigten drey Säuren (nicht aber mit der Phosphorsäure, mit welcher es eine auflösbliche Verbindung zu bilden scheint) Doppelsalze fallen, die dann Schwefel-, Salpeter- oder salzsaures Sodiumoxyd enthalten, aber ebenfalls nur in der gemeinen Temperatur entstehen, nicht aber in der Siedhize bestehen können, u. s. w.

§. 1756.

3) Scheelsäure mit Baryumoxyd. Das scheelsaure Baryumoxyd (scheelsaurer Baryt) wird durch Behandlung der Scheelsäure mit Barytwasser, oder im Wege doppelter Wahlverwandtschaft durch Zersetzung des scheelsauren Kaliumoxydes mit salzsaurem Baryumoxyd erzeugt. Es erscheint als ein weißes, im Wasser unauflösbliches Pulver, dessen Bestandtheile nach Berzelius (u. Ang.) sind:

In 100 Gewichtstheilen.

$$2 \text{ Aquiv. Scheelsäure} = 3015,38 \text{ » } 61,17$$

$$1 \text{ Aquiv. Baryumoxyd} = 1913,86 \text{ » } 38,83$$

$$1 \text{ Aquiv. desselben also} = 4929,24 \text{ » } 100,00.$$

§. 1757.

4) Scheelsäure mit Calciumoxyd. Das scheelsaure Calciumoxyd (scheelsaurer Kalk) kommt natürlich gebildet im Lungstein vor, wird aber auch durch die Kunst im Wege doppelter Wahlverwandtschaft niedergeschlagen, wenn man

scheelsaures Kaliumoxyd (S. 1754) durch salzsaures Calciumoxyd zerlegt. Das natürliche Salz erscheint in weißen octaëdrischen Krystallen von 6,0 spec. Gew., das künstliche aber als ein weißes Pulver. Im Wasser ist dasselbe unauflöslich; in der Hitze wird es nicht zerlegt. Säuren zerlegen es aber, indem sie das Calciumoxyd auflösen, und die Scheelsäure zurück lassen. Die Bestandtheile werden so angegeben:

| | n. Berg. n. A. | n. Bischof |
|-----------------------------|----------------|------------|
| Scheelsäure { 2 Äquiv. = | 3015,38 | » — |
| 1 Äquiv. = | — | » 1512,12 |
| Calciumoxyd . 1 Äquiv. = | 712,06 | » 355,10 |
| <hr/> | | |
| 1 Äquiv. desselben also . = | 3727,44 | » 1867,22. |

In 100 Gewichtstheilen

| | n. Berg. n. A. | Bischof | im Lungstein | | |
|---------------|----------------|-----------|--------------|----------|----------|
| | | | Scheele | Klaproth | D'Elhuy. |
| Scheelsäure . | 80,90 | » 80,982 | » 70 | » 77,75 | » 68 |
| Calciumoxyd . | 19,10 | » 19,018 | » 30 | » 17,60 | » 30 |
| Fremde Beym. | — | » — | » — | » 4,65 | » 2 |
| <hr/> | | | | | |
| | 100,00 | » 100,000 | » 100 | » 100,00 | » 100. |

S. 1758.

5) Scheelsäure mit Magniumoxyd. Das scheelsaure Magniumoxyd (scheelsaure Bittererde) wird erzeugt, indem man carbonsaures Magniumoxyd und Scheelsäure mit Wasser kochet, und die filtrirte Flüssigkeit verdunstet; wobey dasselbe in kleinen glänzenden Schuppen krystallisirt, die an der Luft unverändert bleiben, im Wasser auflöslich sind, und im Geschmack den übrigen scheelsauren Salzen gleichen. Sie bestehen nach Bergelius (a. Ang.) aus

| | In 100 Gewichtstheilen. | |
|---------------------------|-------------------------|-----------|
| 2 Äquiv. Scheelsäure . = | 3015,38 | » 85,37 |
| 1 Äquiv. Magniumoxyd = | 516,72 | » 14,63 |
| <hr/> | | |
| 1 Äquiv. desselben also = | 3532,10 | » 100,00. |

Es ist aber zu vermuthen, daß auch ein saures Salz dieser Art existiren kann: weil sich das eben beschriebene eben so verhält wie das scheelsaure Kaliumoxyd (S. 1754), indem die Auflösung desselben mit Säuren wie jenes Doppelsalze fallen läßt, die wohl nur das saure Salz als näheren Bestandtheil enthalten können.

§. 1759.

6) Scheelsäure mit Alumiumoxyd. Das scheelsaure Alumiumoxyd (scheelsaure Alaunerde) entstehet im Wege doppelter Wahlverwandtschaft, wenn man das scheelsaure Kaliumoxyd durch Alaunauflösung zersetzt. Es fällt dabey als ein weißes unauflösliches Pulver nieder, welches nach Berzelius (n. Ang.) enthält:

| | | In 100 Gewichtstheilen. |
|---------------------------|---|-------------------------|
| 3 Aquiv. Scheelsäure . | = | 452,07 |
| 1 Aquiv. Alumiumoxyd . | = | 642,32 |
| | | |
| 1 Aquiv. desselben also . | = | 5165,39 |

§. 1760.

7) Scheelsäure mit Zinnoxyd. Wenn man die Auflösung eines Zinnoxydulsalzes in die Auflösung des scheelsauren Ammoniak's gießt, so entstehet ein blauer Niederschlag, welcher früherhin wohl irrigerweise für scheelsaures Zinnoxyd angesehen worden ist (S. 1749, d).

§. 1761.

8) Scheelsäure mit Ammoniak. Das scheelsaure Ammoniak (wolframsaure, tungsteinsaure Ammoniak) erhält man a) am besten, wenn man die durch Zersetzung des scheelsauren Calciumoxydes mittelst Salzsäure ausgeschiedene Scheelsäure in tropfbarflüssigem Ammoniak durch gelinde Wärme auflöst; ökonomischer aber b) durch Zersetzung des natürlich vorkommenden Lungsteins, welcher fast rein

aus scheelsaurem Calciumoxyd bestehet, und nur zuweilen eine geringe Verunreinigung von Eisen-, Mangan- und Siliciumoxyd enthält. Das Fossil wird zu dem Ende mit Salpetersäure (von 1,200 spec. Gew.) oder mit verdünnter Salzsäure im gepulverten Zustande so lange digerirt, bis ein zitrongelbes Pulver zurückbleibt. Dabey wird das Calciumoxyd und die allenfalls vorhandene Beymischung von fremden Metallen aufgelöst, und die Scheelsäure mit den noch unveränderten Theilen des Lungsteins zurückgelassen. Der rein gewaschene Rückstand wird hierauf so lange mit wässerigem Ammoniak behandelt, als sich noch etwas auflösen will; wobey die Scheelsäure mit dem Ammoniak verbunden in die Auflösung übergethet, und ein Rückstand übrig bleibt, welcher unzersehter Lungstein ist (und mithin wiederholt abwechselnd mit Salz- oder Salpetersäure und Ammoniak behandelt werden muß, bis er gänzlich zerseht worden ist). Die filtrirte Auflösung wird endlich durch Verdünsten zur Krystallisation gebracht.

Das scheelsaure Ammoniak krystallisirt in zarten Blättchen oder vierseitigen Nadeln, die einen scharfen, bittern, metallischen Geschmack besitzen, und dabey im Halse eine unangenehme Empfindung verursachen. An der Luft ist es unveränderlich, und wenn es einmal krystallisirt hat, im Wasser nur wenig auflöslich. Seine Zusammensetzung wird folgendermaßen angezeigt:

| | | n. Berg. ä. N. | n. Bischof. |
|------------------------|------------|----------------|----------------------|
| Scheelsäure | 4 Äquiv. = | 3024,240 » | — ; — |
| | 2 Äquiv. = | — » | 3024,24 ; 3024,24 |
| Ammoniak | 1 Äquiv. = | 219,356 » | 215,28 ; 215,28 |
| Wasser . . . | 2 Äquiv. = | 226,544 » | 226,54 ; — |
| 1 Äquiv. desselb. also | | = 3470,140 » | = 3466,06 ; 3239,52. |

| In 100 Gewichtstheilen | | | | |
|------------------------|----------------|------------|--------|----------------|
| | n. Berz. ä. N. | n. Bischof | | Wauq. u. Hecht |
| Scheelsäure | 88,80 | 93,355 | 87,253 | » 78 |
| Ammoniak | 5,63 | 6,645 | 6,211 | » 22 |
| Wasser | 5,57 | trock. | 6,536 | |
| 100,00 | | 100,000 | | » 100. |

Den neueren Angaben von Berzelius zu Folge gibt jedoch das Ammoniak (wie das Kalium- und Natriumoxyd) zwey Salze mit der Scheelsäure, deren eines 1, das andere aber 2 Äquiv. der Säure gegen 1 Äquiv. Ammoniak, und in 100 Gewichtstheilen

| | im ersten | im zweyten | |
|-------------|-----------|------------------|-------|
| Scheelsäure | 87,54 | 93,35 | 87,28 |
| Ammoniak | 12,46 | 6,65 | 6,21 |
| Wasser | — | — | 6,51 |
| 100,00 | | 100,00 ; 100,00. | |

enthält; und es scheint, daß das erstere mit mehr Ammoniak nur in der Auflösung bestehe, während das letztere das oben beschriebene Salz ist, welches bey seiner Krystallisation einen Theil des Ammoniaks in der Flüssigkeit zurückläßt, und eben darum, wenn es einmal krystallisirt wurde, schwerer vom Wasser wieder aufgelöst wird.

Durch Hitze wird dieses Salz dergestalt zersezt, daß das Ammoniak entweicht, und, wenn der Andrang der Atmosphäre verhütet wurde, blaues Scheelorydul (§. 1749, f), oder, wenn der Zutritt der Luft gestattet wurde (§. 1751, c), die Scheelsäure mit gelber Farbe im Rückstande bleibt. Es wird ferner auch im Wege doppelter Wahlverwandtschaft von sehr vielen, vorzüglich metallischen, Salzen zersezt. Ubrigens verhält sich dasselbe wie andere auflöslische scheelsaure Salze (§. 1753), indem die Auflösung desselben (noch vor der Krystallisation, also das erste Salz), wenn die erwähnten Säuren hinzugetröpfelt werden, weiße Niederschläge fallen läßt, die ohne Zweifel Doppelsalze

sind, und aus dem zweyten scheelsauren Ammoniak und aus salpeter-, salz- oder schwefelsaurem Ammoniak bestehen.

§. 1762.

9) Fernere Verbindungen der Scheelsäure. Einige solche Verbindungen mit Metalloxyden (V. I. S. 402) werden in der Folge gehörigen Orts noch vorkommen. Noch andere, vorzüglich mit nicht metallischen Stoffen, sind zur Zeit nicht gehörig untersucht, obwohl gegründete Anzeigen für die Möglichkeit ihrer Existenz sprechen. So z. B. schmilzt die Scheelsäure mit bas. borensaurem Natriumoxyd und mit den phosphorsauren Salzen und Glasflüssen zusammen, und bildet mit ersterer ein farbenloses, mit letzterer aber ein mehr oder weniger saphirblau gefärbtes Glas.

§. 1763.

2) Scheel mit Phosphor. Daß eine Verbindung aus diesen beyden Substanzen, das Phosphor-Scheel gebildet werden könne, hat zwar Pelletier erwiesen; aber die Eigenschaften dieser Zusammensetzung sind noch nicht näher erforscht worden.

§. 1764.

3) Scheel mit Schwefel. Das Schwefelscheel entstehet: a) wenn man gleiche Theile Schwefel und Scheel bey heftigem Feuer, unter Ausschluß der Atmosphäre, zusammen schmilzt; b) wenn man 1 Th. Scheelsäure mit 4 Th. Zinnober zusammen gemischt in einem Tiegel mit Kohlenpulver zudeckt, und diesen in einem größern hessischen Tiegel mit Kohlenpulver umgibt, und das Ganze eine halbe Stunde hindurch heftig glühet. — Im ersten Falle erhält man das Schwefelscheel als eine durchscheinende dunkelblaue bröckliche Masse von faserigem Gefüge; im zweyten Falle als ein grauschwarzes Pulver, wel-

ches, wenn es mit polirtem Blutstein gerieben wird, einen schönen metallischen Glanz annimmt, und unter dem Hammer zur zusammenhängenden Masse vereinigt wird. Es bestehet nach Berzelius (ä. Ang.) aus

| | | In 100 Gewichtstheilen. | |
|-------|----------------------|-------------------------|-----------|
| 1 | Aquiv. Scheel . . . | = 606,06 | » 75,04 |
| 1 | Aquiv. Schwefel | = 200,00 | » 24,96 |
| <hr/> | | <hr/> | |
| 1 | Aquiv. desselb. also | = 806,06 | » 100,00. |

§. 1765.

4) Scheel mit Antimon. 100 Th. Antimon mit 50 Th. Scheelsäure gemischt, und in einem mit Kohle ausgefütterten Ziegel $\frac{1}{4}$ Stunde lang in heftigem Feuer geschmolzen, geben ein dunkelbraunes glänzendes Metallorn.

§. 1766.

5) Scheel mit Zinn. 100 Th. Zinn mit 50 Th. Scheelsäure gemischt, und mit Kohlenpulver umgeben im hessischen Ziegel $\frac{1}{4}$ Stunde hindurch einem heftigen Schmelzfeuer ausgesetzt, geben eine Legirung von hellbrauner Farbe.

§. 1767.

6) Fernere Verbindungen des Scheel's. Diese (B. I. S. 240) kommen in der Folge gehörigen Orts insbesondere noch vor.

§. 1768.

B) Darstellung des Scheels.

Das Scheelmetall erhält man: a) wenn man die Scheelsäure mit Kohlenpulver vermischt in einem mit Kohle ausgefütterten Ziegel, und mit Kohle wohl verdeckt, 2 Stunden hindurch dem heftigsten Essenfeuer aus-

setzt; b) wenn man das scheelsaure Ammoniak eben so behandelt; wobey im ersten Falle die Desoxydation durch die Kohle bewirkt, im zweyten Falle aber das Ammoniak ausgetrieben, und hierauf eben so die Desoxydation der Scheelsäure veranlasset wird. In beyden Fällen ist es jedoch sehr schwierig, auch nur kleine Metallkörner zu erhalten (S. 1746).

S. 1769.

C) Allgemeine Bemerkungen über das Scheel.

Man hat dieses Metall nur noch in kleiner Quantität, und zwar als wesentlichen Bestandtheil im Lungstein (S. 1754) und Wolfram (S. 1757), und als geringe Beymischung auch im Yttrotalit vorgefunden. Diefem Umstande muß es zugeschrieben werden, daß dasselbe noch nicht näher untersucht, und auch nicht angewendet worden ist. Es lassen sich übrigens die Vermuthungen Davy's über die Metalle im Allgemeinen (B. III. S. 1003) auch auf dieses Metall anwenden ¹⁾.

¹⁾ Literatur. Scheele opuscul. T. II. p. 19. — Annal. de Chimie, XIII. p. 137. — D'Elhuyart chemische Zergliederung des Wolframs, Halle, 1786. — Thomson Annal. of Philos. Vol. III. p. 244. — Klaproth's Beytr. zur chem. Kennt. der Mineralkörper. B. III. S. 44. — Journ. des mines, Nro. XIX. p. 3. — J. B. Richter über die neuern Gegenst. d. Chem. St. X. S. 148. — Schweigg. Journ. f. Chem. u. Phys. B. III. S. 1. — v. Grel's chem. Annal. 1800. B. I. S. 28 u. 44.

Drey und dreyßigste Unterabtheilung.

M o l y b d ä n.

J. 1770.

Molybdän (Wasserbley) wird ein eigenthümliches Metall genannt, dessen Daseyn Scheele, der Entdecker der Molybdänsäure, bereits 1778 erschloß, welches aber erst Hielm, durch Bergmann veranlaßet, 1782 metallisch darstellte, und so die Eigenthümlichkeit dieser Substanz erwies, die in der neueren Zeit durch die Versuche von Ilsemann, Pelletier und Bucholz wiederholt bestätigt wurde. Im isolirten Zustande (d. i. als Uräoid) ist dasselbe stark metallisch glänzend, und besitzt eine stahlgraue Farbe, die jedoch durch Reiben so weit aufgehellert wird, daß sie zwischen Zinn- und Silberweiß das Mittel hält. Das spec. Gew. dieses Metalls ist (n. Hielm) = 7,5 bis (n. Bucholz) = 8,6. Seine Sprödigkeit ist so beträchtlich und seine Streckbarkeit so gering, daß es zerreiblich ist, doch läßt es sich in kleinen Partikeln auch einigermaßen breit drücken. Auch seine Härte ist ziemlich bedeutend, da es zwölflöthiges Silber ritzt. Selbst im heftigsten Eisenfeuer schmilzt es, unter Ausschluß der Atmosphäre, nur in kleinen Massen und unvollständig. An der Luft und in gemeiner Temperatur ist es unveränderlich, gehet aber in feuchter Luft oder im Wasser, mit der Zeit, durch Wasserzersetzung, in ein blaues Drydhydrat über. Erhitzt man dasselbe an der Luft, so läuft es, schon bey schwachem Glühen, auf der Oberfläche braun an, wechselt dann die Farbe allmählig, wie die Drydation fortschreitet, von der braunen zur violetten, blauen und weißen, und gehet bey anhaltender Erhitzung, nach Maßgabe der beobachteten Temperatur,

ganz in solchergestalt gefärbte Dryde über. Bey heftiger Erhizung tritt es jedoch unmittelbar in den Zustand des blauen Drydes.

§. 1771.

A) Verbindungen des Molybdäns.

Im ersten Grade der chemischen Anziehung tritt das Molybdän ohne Zweifel mit vielen andern Metallen in gegenseitige Auflösung.

An energisch-chemischen Verbindungen desselben hingegen kenne man bereits die im Folgenden angezeigten, wobey sich dasselbe als chemisches Äquivalent (n. Berzel. ält. Äng.) = 300,78, (n. dessen neuerer Äng.) = 596,80, (n. Bischof) = 598,56 verhält.

§. 1772.

1) Molybdän mit Drygen. Mit dem Drygen verbindet sich das Molybdän, nach Berzelius, in drey Verhältnissen ¹⁾, und gibt damit ein Molybdän-

¹⁾ Bucholz nimmt 6 Oxydationsstufen an. Er zählt nämlich außer den hier angeführten, auch noch ein hellbraunes, ein hellblaues und ein gelbes Dryd. — Das hellbraune Dryd erhielt Bucholz als seine niedrigste Oxydationsstufe, wenn das Molybdän nur sehr kurze Zeit hindurch an der Luft erhitzt wurde. — Das hellblaue Dryd wurde gebildet, wenn man das Metall so lange an der Luft erhitzte, bis es den Zustand der molybdänigen Säure in der Oxydation überschritten hatte, und eine hellblaue Farbe annahm. Es folget mithin in den Oxydationsstufen unmittelbar auf die molybdänige Säure. — Das gelbe Dryd entstand, wenn man eine wässerige Auflösung der molybdänigen Säure an der Luft erhitzte, was noch besser gelang, wenn die Flüssigkeit auch etwas Alkali aufgelöst enthielt. — Die beyden letzten Dryde können nach Bucholz indessen auch als Mischungen aus molybdäniger Säure und Molybdänsäure betrachtet werden.

oxyd, die molybdänige Säure und die Molybdänensäure; welche Verbindungen folgendermaßen zusammengesetzt sind:

| | Molybdän | Drugen | Aequiv. d. Zusammenf. |
|-----------------------|--------------------------------------|---------------------|-----------------------|
| Molybdänoryd . . . | (n. Berg. n. A.) 1 Aequiv. (= 596,8) | + 1 Aquiv. (= 100) | = 696,80 |
| Molybdänige Säure . . | (n. Berg. n. A.) 1 Aquiv. (= 596,8) | + 2 Aquiv. (= 200) | = 796,80 |
| Molybdänensäure . . . | (n. Berg. n. A.) 1 Aquiv. (= 596,8) | + 3 Aquiv. (= 300) | = 896,80 |
| | (n. Berg. ä. A.) 1 Aquiv. (= 300,78) | + 1½ Aquiv. (= 150) | = 450,78 |
| | (n. Wiskof) 1 Aquiv. (= 598,56) | + 1 Aquiv. (= 100) | = 698,56. |

In 100 Gewichtstheilen sind enthalten:

| Im Ornd | | In d. molybdänig. S. | | In der Molybdänensäure. | |
|----------------|---------|----------------------|------------|-------------------------|-------------|
| n. Bergel. | Bucholz | Bergel. | Döbereiner | Berg. n. A. | desen ä. A. |
| Molybdän . . . | 85,65 | » 74,9 | » 75 | » 66,55 | » 66,7 |
| Drugen . . . | 14,35 | » 25,1 | » 25 | » 33,45 | » 33,3 |
| | 100,00 | » 100,0 | » 100 | » 100,00 | » 100,0 |
| | | | | | » 67 ; 68 |
| | | | | | » 33 ; 32 |
| | | | | | » 100 ; 100 |
| | | | | | » 62,5 |
| | | | | | » 37,5 |

S. 1773.

a) Das Molybdänoryd (Molybdän-Protoryd, violettbraunes Molybdän-Tuboryd) hat eine violette-braune Farbe, brauset mit Salpetersäure übergossen stark auf, und ist zur Krystallisation geneigt, indem es zuweilen metallisch glänzende kupferfarbene Blättchen bildet. Es wird erzeugt: a) wenn man das me-

tallische Molybdän mäßig, aber nicht bis zum Glühen, an der Luft erhitzt, wobey die Oxydation durch die Atmosphäre geschieht; oder sicherer: b) wenn man molybdän-saures Ammoniak durch gelindes Glühen zersetzt, wobey nicht nur dieses Salz zerstört, sondern durch die Bestandtheile des zersetzten Ammoniaks auch die Molybdän-säure bis zum Oxyde desoxydirt wird.

§. 1774.

b) Die molybdänige Säure (Molybdän-Deutoxyd, blaues Molybdänoxyd, Molybdänoxydul) ist blau gefärbt, hat einen bitteren, zusammenziehenden metallischen Geschmack, und röthet das blaue Lackmuspapier leichter, und ist auch leichter auflöslich im Wasser als die Molybdän-säure. Man erhält dieselbe: a) wenn man das Molybdänmetall, oder das Oxyd desselben (§. 1773) etwas stärker an der Luft erhitzt; b) wenn man salzsaures Molybdänoxydul (§. 1778) durch Calcination zersetzt; c) wenn man 1 Th. Molybdän mit 2 Th. Molybdän-säure, oder 3 Th. braunes Oxyd (§. 1773) mit 4 Th. Molybdän-säure und wenig heißem Wasser sorgfältig zusammen reibet, und die Mischung mit mehrerem Wasser auskocht, wobey diese Oxydationsstufe durch gleichförmige Vertheilung des Oxygens gebildet, und vom Wasser aufgelöst, die nach mehrmaliger Wiederholung dieses Verfahrens erhaltene Auflösung aber, zur Verhütung der höheren Oxydation, unter Ausschluß der Atmosphäre, oder in Berührung mit etwas metallischem Molybdän, abgedampft wird; d) wenn man das Metall oder ein niedrigeres Oxyd desselben mit Wasser befeuchtet längere Zeit hindurch der Luft aussetzet, oder auch anhaltend mit Wasser kochen läßt, wobey die Oxydation auf Kosten des Wassers geschieht; und endlich e) wenn man die Auflösung der Molybdän-säure in Wasser mit solchen Stoffen zusammen bringet, die ihr einen Theil

des Oxygens entziehen können, als: metallisches Molybdän, Molybdänoxyd; und andere Metalle, als: Eisen, Zink u. s. w.; oder auch Oxydulsalze; und vorzüglich solche, die Zinnoxidul enthalten.

§. 1775.

aa) Verbindungen der molybdänigen Säure. Sie vereinigt sich mit vielen gleich hoch zusammengesetzten Körpern, und vorzüglich mit Säuren und Basen, und gibt mit den beyden letztern Verbindungen, die man im ersten Falle Molybdänoxydulsalze, im letztern hingegen molybdänigsaure Salze genannt hat. Alle diese Verbindungen, so weit man sie kennet, sind blau, und die mit Säuren durchaus im Wasser auflöslich, während unter denen mit Oxyden auch mehrere unauflöslich, und dann als Mahlerfarben anwendbar sind. Sie entstehen oft, wenn molybdänigsaure Salze mit Molybdän oder andern oxydirbaren Stoffen in Berührung kommen, weil die Molybdänigsaure immer in molybdänige Säure übergeht, wenn sie Gelegenheit findet, Oxygen abzugeben. Es ist mithin wahrscheinlich, daß eben so viele molybdänigsaure als molybdänigsaure Salze existiren können, doch sind noch nur die im Folgenden angezeigten bekannt.

§. 1776.

1) Molybdänige Säure mit Wasser. Die Verbindung aus beyden, oder das Hydrat der molybdänigen Säure ist blau, und entsteht immer dann, wenn die molybdänige Säure unter Umständen gebildet wird, die den Zutritt des Wassers gestatten. Man erhält daher auch oft das Hydrat, wenn man die molybdänige Säure bereiten will, wie in den früher (§. 1774, c u. d) angezeigten Fällen. Im Wasser ist dasselbe sehr auflöslich, und bildet eine dunkelblaue Auf-

Lösung, die bey stärkerer Concentration Syrupscosistenz annimmt.

§. 1777.

2) Molybdänige Säure mit Salpetersäure. Diese Doppelsäure (oder das sogenannte salpetersaure Molybdänorydul) wird gebildet, wenn man eine Auflösung der salpetersauren Molybdänsäure (§. 1787) mit metallischem Molybdän digerirt; wobey ein Theil des letzteren aufgenommen, und eben dadurch die in der Mischung enthaltene Molybdänsäure in molybdänige Säure umgewandelt, und so die gesuchte Verbindung erzeugt wird, die sich durch eine blaue Farbe zu erkennen gibt, aber nicht näher untersucht ist.

§. 1778.

3) Molybdänige Säure mit Salzsäure. Die Verbindung aus beyden (das sogenannte salzsaure Molybdänorydul) wird erzeugt: a) wenn man das Molybdän in wässrige oxydirte Salzsäure bringet, wobey ersteres auf Kosten der letztern oxydirt, und dann mit der zum Theil desoxydirten Salzsäure verbunden wird, und eine blaue Farbe annimmt; b) wenn man liquide Salzsäure mit Molybdänsäure in der Wärme behandelt, wobey ein Theil der erstern auf Kosten der letztern höher oxydirt wird, und als oxydirt salzsaures Gas davon gehet, während die entstandene molybdänige Säure mit dem Reste der Salzsäure verbunden im Rückstande bleibt; c) durch unmittelbare Auflösung des Hydrates der molybdänigen Säure in flüssiger Salzsäure. Durch Behandlung des metallischen Molybdäns mit wässriger Salzsäure kann diese Verbindung nicht dargestellt werden, weil das Molybdän unter diesen Umständen das Wasser nicht zersetzt.

§. 1779.

4) Molybdänige Säure mit Schwefelsäure. Diese Verbindung, das sogenannte schwefelsaure Molybdänorydul, entsteht durch unmittelbare Auflösung der molybdänigen Säure in der Schwefelsäure, und ist blau. In der Wärme zerfällt sie sich, indem sie (ohne Zweifel durch höhere Drydation) eine grüne Farbe annimmt.

§. 1780.

5) Molybdänige Säure mit Arsenikssäure. Die Verbindung aus beyden, das sogenannte arseniksaure Molybdänorydul, wird erzeugt, wenn man das Molybdänmetall mit einer Auflösung der Arsenikssäure erhitzt, und erscheint als eine blaue Flüssigkeit.

§. 1781.

6) Molybdänige Säure mit Zinnoxid. Die Verbindung aus beyden, das molybdänigsaure Zinnoxid, wird gebildet: a) wenn man molybdänisaures Calciumoxyd mit salzsaurem Zinnoxidul zusammen mischet, wobey eine Zerlegung durch doppelte Wahlverwandtschaft eintritt, zugleich aber die Molybdänensäure durch das Zinnoxidul, welches in Zinnoxid übergeht, zu molybdäniger Säure reducirt wird; b) wenn man in eine wässrige Auflösung der Molybdänensäure gedrehtes Zinn leget, und einige Tropfen Salzsäure hinzufüget, wobey das Zinn die Molybdänensäure auf molybdänige Säure desoxydirt, und dann mit derselben verbunden (aber zugleich auch eine bedeutende Menge freye molybdänige Säure ausgeschieden) wird ¹⁾; c) (nach Richter) wenn man Zinnspäne mit Salz-

¹⁾ Auf diesem Wege erhält man auch schöne blaue Farben, wenn man an die Stelle der Zinnspäne andere Metalle, und namentlich Mercur, geschlagenes Silber, oder Kobalt anwendet.

säure in verschlossenen Gefäßen zu salzsaurem Zinnoxid auflöset, und die Auflösung mit 200 Th. Wassers verdünnt, und hierauf mit einer eben so verdünnten Auflösung des molybdänsauren Kaliumoxydes zusammen gießt (wobey aber alles darauf ankommt, daß durch einen vorläufigen kleinen Versuch die hinreichende Menge beyder Zuthaten ausgemittelt werde, und mithin keine von beyden vorwalte). — Dieses Präparat erscheint als ein schön dunkelblaues Pulver, ist unter dem Nahmen des blauen Karmin's bekannt, und wird als Mahlerfarbe verwendet.

§. 1782.

7) Fernere Verbindungen der molybdänigen Säure. Diese kommen in der Folge gehörigen Orts insbesondere noch vor.

§. 1783.

e) Die Molybdänsäure (weißes Molybdänoxyd, Molybdän-Peroxyd) erscheint, je nachdem sie entweder durch Erhitzung des Metalls oder der niedrigeren Oxyde, oder durch Präcipitation aus ihren Salzen erzeugt wurde, als ein mehr oder weniger dichtes, weißes Pulver, welches, so oft man es erhitzt, gelb, und bey dem Erkalten wieder weiß wird, bey stärkerer Erhitzung aber zu einer graulich weißen, strahligen Masse schmilzt, und bey noch höherer Temperatur in Gestalt eines weißen Rauches zu glänzenden, gelblich weißen Nadeln sublimirt wird. Sie besitzt einen scharfen, metallischen, aber nicht sauren Geschmack, hat ein spec. Gew. = 3,4, und röthet, jedoch nur wenn sie im Wasser aufgelöst wurde, das Lackmuspapier.

§. 1784.

aa) Verbindungen der Molybdänsäure. Sie verbindet sich mit vielen gleich hoch zusammengesetzten Körpern, und zwar eben sowohl mit Säuren als mit Basen energisch, und zei-

get dabey (n. Berzelius) eine Sättigungscapacität = 11,125.

Die Verbindungen dieser Säure mit andern Säuren, oder die sogenannten Molybdänoxydsalze, bestehen nur durch schwache Verwandtschaft, und immer nur in der Gestalt von gelbbraunen Auflösungen. Sie werden daher auch sehr leicht zersezt, und zwar: a) durch Schwefelhydrogen, welches in geringer Menge angewendet (indem es die Molybdänsäure auf molybdänige Säure reducirt) eine blaue Färbung, in größerer Menge hinzugesetzt (indem es das in der Molybdänsäure enthaltene Molybdän gänzlich reducirt, und mit Schwefel verbindet) hingegen einen schwarzen Niederschlag hervorbringt; b) durch Schwefelhydrogen-Ammoniak, welches eben so einwirkt, doch mit dem Unterschiede, daß im lezten Falle ein röthlichbrauner Niederschlag entsteht.

Die Verbindungen der Molybdänsäure mit Oxyden hingegen, oder die sogenannten molybdänsauren Salze sind meistens ungefärbt oder nur wenig gelb. Nur wenige derselben sind im Wasser leicht auflöslich, und diese entstehen durch unmittelbare Zusammensetzung aus ihren näheren Bestandtheilen. Die meisten hingegen, und vorzüglich die mit Metalloxyden sind unauflöslich, oder doch schwer auflöslich im Wasser, und werden im Wege doppelter Wahlverwandtschaft erzeugt, indem man molybdänsaure Alkalien durch metallische Salze zersezt. Sie sind feuerbeständig, wenn sie feuerbeständige Basen enthalten, und werden zersezt: a) durch Schwefel-, Salpeter-, Phosphor- und Salzsäure, welche sich der Basen bemächtigen, und die Molybdänsäure ausscheiden (doch treibt diese auch umgekehrt durch ihre Feuerbeständigkeit in höherer Temperatur alle jene Säuren aus); b) wenn sie auflöslich sind, durch Zinnoxydsalze, wobey diese in Zinnoxydsalze über-

gehen, und eben dadurch die molybdänsäuren in molybdänigsaure Salze umgewandelt werden.

Man kennet übrigens an solchen Verbindungen folgende.

§. 1785.

1) Molybdänsäure mit Wasser. Das Hydrat der Molybdänsäure kennet man zwar zur Zeit noch nicht näher, aber sein Daseyn wird schon dadurch erwiesen, daß wir diese Säure im Wasser auflösen können, welches aber nur dann möglich wird, wenn sie vorher in das Hydrat übergegangen ist. Als Hydrat scheint sie übrigens in allen jenen Fällen vorzukommen, wo sie durch Zersetzung molybdänsaurer Salze mittelst näher verwandter Säuren aus der Auflösung niedergeschlagen wird. Im zweyten Grade der chemischen Anziehung ist die Molybdänsäure nur in einem großen Überschuß des Wassers auflöslich, von welchem sie nämlich in der gemeinen Temperatur 500 Theile, und nicht viel weniger in höhern Graden der Wärme erfordert, und damit eine farblose Auflösung darstellet, die nicht sauer schmecket, aber das gebläute Lackmuspigment dennoch röthet.

§. 1786.

2) Molybdänsäure mit Salpetersäure. Die Salpetersäure wirft nach Hatchett nicht auf die Molybdänsäure. Die Verbindung aus beyden, das sogenannte salpetersaure Molybdänoryd, kann aber durch Behandlung des metallischen Molybdäns mit Salpetersäure dennoch erzeugt werden. Wendet man dabey gegen 1 Th. Molybdänmetall 3 Th. conc. rauchende Salpetersäure an, so entstehet, indem sich das Molybdän auf Kosten der Säure oxydirt, ein heftiges Aufbrausen, und die Verbindung vereiniget sich zu einer schwach röthlichbraunen Masse. Verdünnte Salpetersäure hingegen löset das Metall auch ohne Erwärmung zu

einer röthlichbraunen Flüssigkeit auf, die einen nur wenig säuerlichen, hintenher bitteren zusammenziehenden metallischen Geschmack besitzt, durch Abdampfen einen schmutzig röthlichgelben Rückstand hinterläßt, durch Zusatz von etwas Ammoniak aber ein braunes Pulver absetzet, welches vielleicht mehr Molybdänsäure (bas. salpetersaures Molybdänoxyd) enthält (in welchem Falle sodann die Auflösung selbst als saures salpetersaures Molybdänoxyd angesehen werden kann).

§. 1787.

3) Molybdänsäure mit Salzsäure. Diese Verbindung, das sogenannte salzsaure Molybdänoxyd, entstehet: a) durch unmittelbare Auflösung der Molybdänsäure in der Salzsäure als eine blaßgelblichgrüne Flüssigkeit; oder b) wenn man in die Verbindung aus molybdäniger Säure und Salzsäure (§. 1778) oxydirte Salzsäure einströmen läßt, woben letztere desoxydirt, die molybdänige Säure aber höher oxydirt, und so die gesuchte Verbindung erzeugt wird. Sie bestehet jedoch immer nur durch sehr schwache Verwandtschaft, und wird daher zersezt: aa) durch die Berührung mit Molybdänmetall, woben sie dieses aufnimmt, und dadurch in salzsaure molybdänige Säure (§. 1778) reducirt wird; bb) durch Erhizung, woben sie schon während der Abdampfung dergestalt zerfällt, daß oxydirte Salzsäure entweicht, und molybdänige Säure mit blauer Farbe ausgeschieden wird.

§. 1788.

4) Molybdänsäure mit Flußsäure. Die Verbindung aus beyden, das sogenannte flußsaure Molybdänoxyd wird durch Auflösung der Molybdänsäure in Flußsäure erzeugt, ist aber noch nicht näher untersucht.

§. 1789.

5) Molybdän säure mit Phosphorsäure. Die Phosphorsäure löset nur langsam durch anhaltendes Kochen und Verdampfen bis zur Trockenheit und nachheriges Glühen das Molybdänmetall auf, und gibt dann mit Wasser behandelt eine gelbbraune Flüssigkeit von saurem, hintenher zusammenziehendem Geschmack, die, mit metallischem Molybdän in Berührung gebracht, nicht blau wird, aber bey der Abdampfung, indem sie vielleicht zum Theil zersetzt wird, eine graublaue Masse hinterläßt, welche, im Wasser aufgelöst, wieder ein gelbbraunes Fluidum gibt. Durch doppelte Wahlverwandtschaft erhält man eine Verbindung, die im Wasser unauflöslich ist (vielleicht bas. phosphorsaures Molybdänoxyd).

§. 1790.

6) Molybdän säure mit Schwefelsäure. Man erhält die Verbindung aus beyden: a) wenn man Salpetersäure mit Schwefelmolybdän erhitzt, wobey sowohl der Schwefel als das Molybdän auf Kosten der Salpetersäure bis zum sauren Zustande oxydirt werden; b) wenn man das Molybdänmetall mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, wobey das Metall auf Kosten des einen Theils der Schwefelsäure, unter Entbindung von schwefligter Säure oxydirt wird. In beyden Fällen erhält man eine bräunliche Flüssigkeit, die durch Abdampfung Syrupconsistenz annimmt, aber nicht krySTALLISIRT, und durch die Verdünnung mit Wasser und Digestion mit Molybdänmetall blau wird, indem sich molybdänige Säure erzeugt, die auch zum Theil als ein blayes Pulver niederfällt.

§. 1791.

7) Molybdän säure mit Kaliumoxyd. Diese beyden Substanzen verbinden sich in zwey Verhältnissen mit einander, und geben ein neutrales und ein saures Salz.

Das neutrale molybdänsaure Kaliumoxyd (molybdänsaures Kali) wird bereitet: a) wenn man an der Luft bis zur Entweichung des Schwefels und Oxydation des Molybdäns geröstetes Schwefelmolybdän (also die noch zurückgebliebene Molybdänsäure) mit Kaliumoxydauflösung digerirt; b) (obwohl unrein) wenn man das natürliche Schwefelmolybdän mit Salpeter verpuffen läßt, wobey sowohl der Schwefel als das Molybdän auf Kosten der Salpetersäure zu Schwefel- und Molybdänsäure oxydirt, und dann beyde Säuren mit dem Kaliumoxyd zu schwefelsaurem und molybdänsaurem Kaliumoxyd verbunden werden. — Dasselbe ist im Wasser leicht auflöslich, und ziehet auch leicht ans der Atmosphäre die Feuchtigkeit an. Es hat einen herben metallischen Geschmack, krystallisirt in durchsichtigen Spießchen oder Blättchen, die in der Hitze schmelzbar sind.

Das saure molybdänsaure Kaliumoxyd erhält man, wenn in die Auflösung des vorerwähnten Salzes Schwefel-, Salz- oder Salpetersäure getropfelt wird, wobey diese Säuren einen Theil des Kaliumoxydes binden, während das saure Salz als ein weißer Niederschlag ausgeschieden wird, welcher in kaltem Wasser nur wenig auflöslich ist, dagegen aber von 3—4 Th. heißem Wasser aufgelöst wird, und bey dem Erkalten in geschobenen vierseitigen Tafeln krystallisirt. In der Hitze wird es nicht verflüchtigt, schmilzt aber leichter als die Molybdänsäure, und nimmt dadurch eine gelbe Farbe an. Von dem Carbonat-Eisenoxydul-Kaliumoxyd (blaus. Eisenkali) wird es mit röthlichbrauner Farbe gefüllt.

Die Bestandtheile des (ohne Zweifel neutralen) molybdänsauren Kaliumoxydes sind (n. Berzelius n. Ang.)

In 100 Gewichtstheilen.

| | | | | |
|---------------------------|---|---------|---|---------|
| 1 Äquiv. Kaliumoxyd . | = | 1179,83 | » | 39,68 |
| 2 Äquiv. Molybdänsäure | = | 1793,60 | » | 60,32 |
| <hr/> | | | | |
| 1 Äquiv. desselben also . | = | 2973,43 | » | 100,00. |

§. 1792.

8) Molybdänsäure mit Natriumoxyd. Das molybdänsäure Natriumoxyd (molybdänsäure Natron) wird wie das molybdänsäure Kaliumoxyd (§. 1791) bereitet. Es hat einen metallischen zusammenziehenden Geschmack, ist leicht auflöslich im Wasser, schiebet in spießigen Krystallen an, wird in der Hitze nicht zerlegt, und bestehet (nach Berzelius n. Ang.) aus

In 100 Gewichtstheilen.

| | | | | |
|---------------------------|---|---------|---|---------|
| 1 Äquiv. Natriumoxyd . | = | 781,84 | » | 30,36 |
| 2 Äquiv. Molybdänsäure | = | 1793,60 | » | 69,64 |
| <hr/> | | | | |
| 1 Äquiv. desselben also . | = | 2575,44 | » | 100,00. |

§. 1793.

9) Molybdänsäure mit Baryumoxyd. Das molybdänsäure Baryumoxyd (molybdänsäurer Baryt) entsteht, wenn in die Auflösung eines molybdänsäuren Alkali Barytwasser getropfelt wird, oder auch im Wege doppelter Wahlverwandtschaft, wenn molybdänsäure Alkalien durch Baryumoxydsalze zerlegt werden. Es erscheint als ein schwer auflösliches weißes Pulver, welches aber noch nicht näher untersucht ist. Seine Zusammensetzung ist (n. Berzelius n. Ang.)

In 100 Gewichtstheilen.

| | | | | |
|---------------------------|---|---------|---|---------|
| 1 Äquiv. Baryumoxyd . | = | 1913,86 | » | 51,62 |
| 2 Äquiv. Molybdänsäure | = | 1793,60 | » | 48,38 |
| <hr/> | | | | |
| 1 Äquiv. desselben also . | = | 3707,46 | » | 100,00. |

§. 1794.

10) Molybdänsäure mit Strontiumoxyd. Das molybdänsäure Strontiumoxyd (molybdänsäurer Strontian)

entstehet wie das vorhergehende Salz, und verhält sich auch so. Es bestehet (n. Berzelius n. Ang.) aus

| | | In 100 Gewichtstheilen. |
|---|---------------------------|-------------------------|
| 1 | Aquiv. Strontiumoxyd = | 1294,60 » 41,92 |
| 2 | Aquiv. Molybdänsäure = | 1793,60 » 58,08 |
| 1 | Aquiv. desselben also . = | 3088,20 » 100,00. |

§. 1795.

11) Molybdänsäure mit Calciumoxyd. Das molybdänsäure Calciumoxyd (molybdäns. Kalk) wird wie die vorigen beyden Salze erzeugt, und verhält sich auch so. Die Bestandtheile desselben sind (n. Berzelius n. Ang.)

| | | In 100 Gewichtstheilen. |
|---|---------------------------|-------------------------|
| 1 | Aquiv. Calciumoxyd . = | 712,06 » 28,42 |
| 2 | Aquiv. Molybdänsäure = | 1793,60 » 71,58 |
| 1 | Aquiv. desselben also . = | 2505,66 » 100,00. |

§. 1796.

12) Molybdänsäure mit Magniumoxyd. Das molybdänsäure Magniumoxyd (molybdänsäure Bittererde) wird durch doppelte Wahlverwandtschaft, oder auch durch Auflösung des Magniumoxydes in flüssiger Molybdänsäure erzeugt. Es ist im Wasser auflöslich, nicht krystallisirbar, und besitzet einen bitteren Geschmack. Die Bestandtheile desselben sind (n. Berzelius n. Ang.)

| | | In 100 Gewichtstheilen. |
|---|---------------------------|-------------------------|
| 1 | Aquiv. Magniumoxyd = | 516,72 » 22,36 |
| 2 | Aquiv. Molybdänsäure = | 1793,60 » 77,64 |
| 1 | Aquiv. desselben also . = | 2310,32 » 100,00. |

§. 1797.

13) Molybdänsäure mit Aluminiumoxyd. Das molybdänsäure Aluminiumoxyd (molybdänsäure Alaun- oder Thonerde) wird erzeugt, wenn man das frischgefällte Aluminium-

oxydhydrat in flüssiger Molybdänsäure digerirt. Es bildet eine schwer auflöslliche Masse, und enthält (n. Berzelius n. Ang.)

| | | In 100 Gewichtstheilen. |
|---------------------------|---|-------------------------|
| 1 Äquiv. Aluminiumoxyd . | = | 642,32 » 19,27 |
| 3 Äquiv. Molybdänsäure | = | 2690,40 » 80,73 |
| 1 Äquiv. desselben also . | | = 3332,72 » 100,00. |

§. 1798.

14) Molybdänsäure mit Antimonoxyd. Das molybdänsäure Antimonoxyd (molybdänsäures Spießglanzoxyd) wird durch die Behandlung des frisch gefällten Antimonoxydes mit Molybdänsäure als ein weißes, schwer auflöslliches Pulver erzeugt, ist aber noch nicht näher untersucht. Es bestehet (n. Berzelius n. Ang.) aus

| | | In 100 Gewichtstheilen. |
|---------------------------|---|-------------------------|
| 1 Äquiv. Antimonoxyd . | = | 1912,90 » 41,55 |
| 3 Äquiv. Molybdänsäure | = | 2690,40 » 58,45 |
| 1 Äquiv. desselben also . | | = 4603,30 » 100,00. |

§. 1799.

15) Molybdänsäure mit Zinnoxyd. Das molybdänsäure Zinnoxyd fällt bey der Zersetzung molybdänsäurer Alkalien durch salzsaures Zinnoxyd im Wege doppelter Wahlverwandtschaft als ein weißes Pulver nieder, welches im Wasser unauflösllich ist. Es bestehet (n. Berzelius n. Ang.) aus

| | | In 100 Gewichtstheilen. |
|---------------------------|---|-------------------------|
| 1 Äquiv. Zinnoxyd . . | = | 1870,58 » 34,12 |
| 4 Äquiv. Molybdänsäure | = | 3587,20 » 65,88 |
| 1 Äquiv. desselben also . | | = 5457,78 » 100,00. |

§. 1800.

16) Molybdänsäure mit Telluroxyd. Das molybdänsäure Telluroxyd wird im Wege doppelter Wahlverwandtschaft

erzeugt, und erscheint als ein perlfarbener unauslöslicher Niederschlag. Es bestehet (n. Berzelius n. Ang.) aus

| In 100 Gewichtstheilen. | | |
|-------------------------|-------------------------|---------------------|
| 1 | Äquiv. Telluroxyd . . | = 1006,45 » 35,94 |
| 2 | Äquiv. Molybdänsäure = | 1793,60 » 64,06 |
| | | |
| 1 | Äquiv. desselben also . | = 2800,05 » 100,00. |

§. 1801.

17) Molybdänsäure mit Chromoxydul. Das molybdänsäure Chromoxydul fällt als ein apfelgrüner, während dem Trocknen ins Zeisiggrüne übergehender Niederschlag zu Boden, wenn man schwefelsaures Chromoxydul durch molybdänsäures Ammoniak im Wege doppelter Wahlverwandtschaft zersetzt. Es enthält (n. Berzelius n. Ang.)

| In 100 Gewichtstheilen. | | |
|-------------------------|-------------------------|---------------------|
| 1 | Äquiv. Chromoxydul . | = 1003,64 » 27,17 |
| 3 | Äquiv. Molybdänsäure = | 2690,40 » 72,83 |
| | | |
| 1 | Äquiv. desselben also . | = 3694,04 » 100,00. |

§. 1802.

18) Molybdänsäure mit Ammoniak. Das molybdänsäure Ammoniak wird bereitet: a) wenn man 3 Th. tropfbares Ammoniak von 0,970 spec. Gew. mit 1 Th. Molybdänsäure digerirt, und bis zur Krystallisation verdünstet; oder auch b) wenn man den Rückstand des bis zur Verflüchtigung des Schwefels gerösteten Schwefelmolybdäns (welcher unreine Molybdänsäure ist) eben so mit Ammoniak behandelt. Dieses Salz krystallisirt zu einer prismatisch strahligen Masse, die einen metallischen scharfen Geschmack besitzt, und im Wasser leicht auflöslich ist. Geschieht die Abdampfung aber nicht mit der größten Vorsicht, so entweicht auch ein Theil des Ammoniaks, und es entstehet ein saures Salz, welches nicht krystallisirbar ist, sondern bey

fortgesetztem Abdampfen in ein pulveriges Magma übergeheth. — In der Hitze wird es, unter Ausschluß der Luft dergestalt zersetzt, daß Ammoniak, Wasser und Azotgas entweicht, während ein grauer Rückstand zurückbleibt, welcher nur wenig oxydirtes, oft auch metallisches Molybdän enthält. Ist aber zugleich der Zutritt der Luft gestattet, so bleibt braunes Oxyd im Rückstande (§. 1773). Das neutrale Salz enthält (n. Berzelius n. Ang.)

In 100 Gewichtstheilen.

| | | | | |
|---------------------------|---|---------|---|---------|
| 1 Äquiv. Ammoniak . . | = | 214,57 | » | 19,31 |
| 1 Äquiv. Molybdänsäure | = | 896,80 | » | 80,69 |
| 1 Äquiv. desselben also . | = | 1111,37 | » | 100,00. |

§. 1803.

19) Fernere Verbindungen der Molybdänsäure. Diese (B. I. S. 403) kommen in der Folge gehörigen Orts insbesondere noch vor.

§. 1804.

bb) Zersetzung der Molybdänsäure. Sie wird zersetzt: a) durch Erhitzung mit Kohle bis zum Glühen, wobey sie zum Metall reducirt wird; b) durch Erhitzung mit Kalium oder Natrium, wobey die Reduction unter starker Lichtentbindung eintritt, aber noch nicht untersucht ist, ob sie auch bis zum metallischen Zustande reicht; c) durch Molybdänmetall oder Molybdänoxyd, welche, wenn sie mit Molybdänsäureauflösung in Berührung kommen, diese, indem sie selbst in die Mischung eingehen, bis zur molybdänigen Säure desoxydiren; d) durch mehrere andere Metalle, namentlich Zink und Eisen, welche sie eben so, indem sie selbst in Oxyde übergehen, auf molybdänige Säure desoxydiren; e) durch Digestion mit Salzsäure, welche denselben Erfolg bewirkt, indem sie selbst in oxydirte Salzsäure übergeheth; f) durch Zinnoxysulfate, welche in

Zinnorydsalze übergehen, und die Säure dadurch gleichfalls in molybdänige Säure desoxydiren.

§. 1805.

ce) Darstellung der Molybdänsäure. Sie wird gebildet:

a) wenn man das Molybdän, Molybdänoryd oder die molybdänige Säure anhaltend in Berührung mit der Luft erhitzt, wobey die Drydation auf Kosten der letztern Statt findet (am reinsten jedoch erhält man sie, wenn man die dabey aufsteigenden Dämpfe an kalten Körpern auffängt, wobey diese in kleinen Nadeln sublimirt werden); b) wenn man dieselben Substanzen mit Salpetersäure digerirt, wobey die Drydation auf Kosten der letztern geschieht; c) wenn man das Schwefelmolybdän so lange an der Luft erhitzt, bis der Schwefel als schwefligte Säure verflüchtigt, und das Molybdän bis zum sauren Zustande oxydirt worden ist; d) wenn man das natürliche Schwefelmolybdän so lange wiederholt mit Salpetersäure destillirt, bis auf Kosten der letztern der Schwefel in schwefligte Säure umgewandelt und ausgetrieben, das Molybdän aber zum sauren Zustande oxydirt wird, und in Gestalt eines weißen Pulvers im Rückstande bleibt, welcher zur Beseitigung der etwa gebildeten Schwefelsäure ausgeglüht wird; e) wenn man molybdänsaures Sodiumoryd oder Ammoniak durch hinzugegossene Salpetersäure zersetzt, wobey die Molybdänsäure niedergeschlagen wird; f) wenn man molybdänsaures Ammoniak längere Zeit hindurch an der Luft glühen läßt, wobey das Ammoniak verflüchtigt wird; oder g) wenn man 1 Th. gepulvertes Gelbleyerz mit 3 Th. carbonsaurem Sodiumoryd und 8 Theilen Wassers so lange kochet, bis das Erz zerlegt ist, die Flüssigkeit aber, welche molybdänsaures Sodiumoryd ist, durch hinzugegossene Salpetersäure zersetzt,

und die niedergeschlagene Säure, nachdem sie vollkommen ausgewaschen wurde, trocknet.

§. 1806.

2) Molybdän mit Phosphor. Das Phosphormolybdän soll zwar von Pelletier auf indirecten Wegen dargestellt worden seyn; doch sind die Eigenschaften desselben nicht angezeigt.

§. 1807.

3) Molybdän mit Schwefel. Das Schwefelmolybdän kann künstlich bereitet werden, und wird auch von der Natur gebildet vorgefunden. Das künstliche entsteht entweder durch unmittelbare Erhitzung seiner beyden Bestandtheile, oder durch anhaltende Erhitzung einer Mischung aus Molybdänsäure und Schwefel, in welchem letzten Falle schweflichte Säure entweicht, Schwefel sublimirt wird, und in beyden Fällen die gesuchte Verbindung als ein schwarzes glänzendes Pulver im Rückstande bleibt. — Das natürliche Schwefelmolybdän (Molybdänglanz, Wasserbley) hat eine bleygraue Farbe, metallischen Glanz, und ein spec. Gew. = 4,569 bis 4,6; es ist abfärbend und fettig anzufühlen, findet sich derb, eingesprengt, und seltener in kleinen Platten und dünnen sechsseitigen Tafeln krystallisirt. Die Bestandtheile desselben sind

| | | n. Berz. ä. U. | n. Bischof |
|-----------------------------------|--------------------|----------------|------------|
| Molybdän | 1 Aquiv. | = 300,78 | » 598,56 |
| Schwefel. | { 1 Aquiv. | = 200,00 | » — |
| | { 2 Aquiv. | = — | » 402,32 |
| 1 Aquiv. desselben also | | = 500,78 | » 1000,88: |

In 100 Gewichtstheilen enthält es

| | n. Berz. ä. U. | n. Berz. n. U. | n. Bischof | n. Bucholz |
|--------------------|----------------|----------------|------------|------------|
| Molybdän | 60,06 | » 59,74 | » 59,803 | » 60 |
| Schwefel | 39,94 | » 40,26 | » 40,197 | » 40 |
| 100,00 | | » 100,00 | » 100,000 | » 100. |

Das Schwefelmolybdän verträgt eine bedeutende Erhöhung der Temperatur, ohne verändert zu werden, wenn es nur dabey gegen die Einwirkung der Luft geschützt wird. Zerfällt wird es aber a) wenn man es unter Berührung der Atmosphäre anhaltend erhitzt (§. 1805); b) wenn es mit Salpetersäure oder salpétrigtsaurer oxydirter Salzsäure digerirt wird (§. 1805); c) wenn es mit salpetersaurem Kalinmornd verpufft wird (§. 1791). Von den Alkalien wird es auf nassem Wege nur wenig, stärker hingegen auf trockenem Wege angegriffen, und bildet damit eine schwefelverartige Zusammensetzung, die im Wasser auflöslich ist. Noch leichter gehet es aber auf trockenem Wege mit den Schwefelalkalien eine ähnliche Verbindung ein, aus deren Auflösung Säuren einen Niederschlag fällen, welcher sich fast wie Schwefelmolybdän verhält, vielleicht aber auch eine Verbindung aus Schwefelhydrogen und Molybdänornd enthält.

§. 1808.

4) Molybdän mit Zinn. Wird das Molybdän mit gleichen Theilen Zinn zusammengeschmolzen, so entstehet eine schwarzgraue, körnige und spröde Masse, die aber weit härter wird, wenn man 2 Th. Zinn gegen 1 Th. Molybdän verwendet. Mit noch mehr Zinn endlich erhält man eine noch härtere, aber auch gleichförmigere Mischung, die sich etwas hämmern läßt, im Bruche grau und körnig ist, und das Knirschen des Zinnes nicht zeigt.

§. 1809.

5) Fernere Verbindungen des Molybdäns. Diese (B. I. S. 242) kommen in der Folge gehörigen Orts noch vor.

§. 1810.

B) Darstellung des Molybdäns.

Man reducirt dasselbe aus seinen Oxyden, und gewöhnlich aus der Molybdänsäure, die man zu dem Ende mit $\frac{1}{3}$ Kohlenpulver und mit fettem Oehl zu einem Teige knetet, welcher dann in einem, mit Kohle ausgefüllten hessischen Ziegel vor dem Gebläse zwey Stunden lang der heftigsten Weißglühhiße ausgesetzt wird. Doch erhält man, bey der großen Strengflüssigkeit dieses Metalls, gewöhnlich sehr kleine zerstreute Körnchen, die sich nur selten zu größern Körnern vereinigen.

§. 1811.

C) Allgemeine Bemerkungen über das Molybdän.

Das Molybdän kommt in der Natur nur selten, und in sehr geringer Menge vor; und zwar theils mit dem Schwefel vererzt im natürlichen Schwefelmolybdän, unter dem Nahmen Molybdänglanz, Wasserbley, Molybdänkies, und theils im oxydirten Zustande als Molybdänocker (wahrscheinlich als Molybdänsäure) und im Gelbbleyerze, welches molybdänsaures Bleyoxydul ist.

— Man hat das Molybdän in der früheren Zeit hauptsächlich darum nur schwer erkannt, weil die Verbindung desselben, das natürliche Schwefelmolybdän so oft mit dem Graphit, dem sie sehr ähnlich sieht, verwechselt wurde. Es kann im technischen Fache seiner Seltenheit und Kostbarkeit wegen nur wenig Anwendung finden (§. 1781). Übrigens lassen sich die Davy'schen Ansichten über die Metalle (B III. §. 1003) auch auf dieses Metall anwenden ¹⁾.

¹⁾ Literatur. Bergmann opusc. phys. chem. Vol. III. p. 109. — Scheele phys. chem. Schriften, B. II. S. 185 u. 199. — v. Crelle's neueste Entdeck. B. VI. S. 176. — Klaproth's Beyträge zur chem. Kenntn. der Mi-

neralkörper, B. II. S. 273. — v. Crell's chemische Annalen, 1787, B. I. S. 407. B. II. S. 21, 124, 128. 1790, B. I. S. 39. B. II. S. 9. 1791, B. I. S. 179, 238, 266, 353, 429. B. II. S. 59. 1792, B. II. S. 260, 373. 1796, B. I. S. 211. — Scherer's Journ. d. Chem. B. IX. S. 485. — Richter über die neueren Gegenst. d. Chem. St. I. S. 49. St. II. S. 97, 104. St. X. S. 86. — Neues allg. Journ. d. Chemie, B. IV. S. 598. — Thomson's Annals of Philosophy, Vol. III. p. 101. XVI. — John's Chem. Schriften, B. II. S. 278.

Vier und dreyßigste Unterabtheilung.

B l e y.

§. 1812.

Bley nennen wir ein eigenthümliches Metall, welches schon zu Homer's und Mos.'s Zeiten bekannt war, und auch frühzeitig angewendet wurde. Im isolirten Zustande (d. i. als Aräoid) erscheint dasselbe als ein fester Körper, von bläulich-grauweißer Farbe und starkem metallischem Glanze. Es ist eines der weichesten und geschmeidigsten Metalle, daher es denn auch schon mit dem Fingernagel geschabt, in jede Richtung gebogen, und mit dem Messer geschnitten werden kann, und auf Papier und selbst an den Fingern gerieben abfärbend ist. Unter Walzwerken läßt es sich in sehr dünne Platten ausbreiten, doch ist die Zähigkeit desselben so unbedeutend, daß es sich nicht in feine Drähte ziehen läßt, und ein Draht von $\frac{1}{12,6}$ kaum 18 $\frac{4}{10}$ Pf. tragen kann, ohne zu zerreißen. Beym Diegen verursacht dasselbe kein Geräusch, wodurch es sich vom Zinn unterscheidet. Sein spec. Gewicht ist (n. Brisson) = 11,352, (n. Morveau) = 11,358, und wird, wenn dasselbe in Gefäße eingeengt ist, durch Hämmern bis auf 11,383 vermehrt (doch kann es, bey der großen Weichheit des Metalls, wenn es, ohne eingeengt zu seyn, mit dem Hammer bearbeitet wird, weil sich dabey, wie wir auch an andern weichen Substanzen bemerken, Lufttheilchen einhämmern lassen, auch vermindert werden). Es besitzt einen sehr schwachen, aber eigenthümlichen metallischen Geschmack, und, wenn es gerieben wird, einen eigenthümlichen Geruch. An der Luft wird es, durch seine Verwandtschaft zum Oxygen, in einiger Zeit, und schon bey gemeiner Temperatur, auf der

Oberfläche mit einem matten grauen Häutchen von Bleyoxyd überzogen, welches jedoch nur auf eine geringe Tiefe eindringet, und dann bey dickeren Massen das übrige Metall gegen die fernere Oxydation schützt. In der Hitze schmilzt es schon bey $+260^{\circ}$ C., und krystallisirt bey langsamem Erkalten in vierseitigen Pyramiden, die sich zuweilen zu polyëdrischen Aggregaten vereinigen, und die Krystallisation erfolgt (n. Mongez) um so leichter, je öfter das Metall geschmolzen worden ist. Wird das Schmelzen in Berührung mit der Atmosphäre vorgenommen, so erfolgt die vorerwähnte Oxydation viel schneller, und es wird endlich, wenn man das gebildete graue Häutchen immerwährend abziehet, das ganze Metall in Oxyd umgewandelt. Wird aber die Temperatur bis zur heftigen Rothglühhitze gesteigert, so wird es noch höher oxydirt in Dampfgestalt verflüchtigt. Das Bley ist ein giftiges Metall, und man hat sich bey dessen Bearbeitung gegen seine Wirkung um so sorgfältiger zu verwahren, als sich diese gewöhnlich nur nach einiger Zeit, und nicht selten, wenn schon alle Hülfe zu spät kommt, zu äußern pflegt.

§. 1813.

A) Verbindungen des Bleyes.

Das Bley ist bey einer Temperatur, die dasselbe in den flüssigen Zustand versetzen kann, ein kräftiges Auflösungs- mittel für die meisten Metalle, und wird auch eben so von andern Metallen aufgelöst.

Nur energisch-chemischen Verbindungen desselben kennen wir die folgenden, bey welchen es sich als chemisches Äquivalent (n. Berzelius älterer Angabe) = 1798,7, (n. Berzel. n. Ang.) = 258g verhält.

§. 1814.

1) Bley mit Oxygen. Das Bley verbindet sich in vier Verhältnissen mit dem Oxygen, und gibt Verbindun-

gen, die Bergelins Suborpd, Dryd, Hyperorpdul und Hyperorpd nennet; aber nur von den drey letztgenannten ist bis jetzt das Mischungsverhältniß in chemischen Äquivalenten folgendermaßen angegeben:

| | Bley | | Drygen | | Äquiv. v. Zusammenf. | |
|------------------|--------------------|---------------------|--------|----------------|----------------------|--------|
| Im Dryd . . . | { (n. Berg. d. A.) | 1 Äquiv. (= 1298,7) | + 1 | Äquiv. (= 100) | = | 1398,7 |
| | { (n. Berg. n. A.) | 1 Äquiv. (= 2589,0) | + 2 | Äquiv. (= 200) | = | 2789,0 |
| Im Hyperorpdul . | { (n. Berg. d. A.) | 1 Äquiv. (= 1298,7) | + 1½ | Äquiv. (= 150) | = | 1448,7 |
| | { (n. Berg. n. A.) | 1 Äquiv. (= 2589,0) | + 3 | Äquiv. (= 300) | = | 2889,0 |
| Im Hyperorpd . . | { (n. Berg. d. A.) | 1 Äquiv. (= 1298,7) | + 2 | Äquiv. (= 200) | = | 1498,7 |
| | { (n. Berg. n. A.) | 1 Äquiv. (= 2589,0) | + 4 | Äquiv. (= 400) | = | 2989,0 |

In 100 Gewichtstheilen sind enthalten:

| | Im Suborpd | | | | Im Dryd | | | | | | | | | |
|--------------|------------|--------|----------|--------|---------|-------|---------|-------|--------|-------|----|-----|----|------|
| | n. Bergel. | | Fronmsd. | | Buchs. | | Fronms. | | Proust | | | | | |
| Bley . . . | 96,29 | » | 91,69 | » | 92,829 | » | 92,6 | » | 90,5 | » | 92 | » | 91 | |
| Drygen . . . | 3,71 | » | 8,31 | » | 7,171 | » | 7,4 | » | 9,5 | » | 8 | » | 9 | |
| 100,00 | » | 100,00 | » | 100,00 | » | 100,0 | » | 100,0 | » | 100,0 | » | 100 | » | 100. |

| | Im Hyperorpdul | | | | Im Hyperorpd. | | | | | | | | | |
|--------------|----------------|---------|------------|-----|---------------|-----|---------|--------|------------|--------|----|-----|----|------|
| | n. Berg. n. A. | | Fronmsdorf | | Bouquetin. | | Fronms. | | Bouquetin. | | | | | |
| Bley . . . | 89,62 | » | 88,487 | » | 88 | » | 91 | » | 86,62 | » | 80 | » | 79 | |
| Drygen . . . | 10,38 | » | 11,513 | » | 12 | » | 9 | » | 13,38 | » | 20 | » | 21 | |
| 100,00 | » | 100,000 | » | 100 | » | 100 | » | 100,00 | » | 100,00 | » | 100 | » | 100. |

§. 1815.

a) Das Bleysuboxyd (Bley-Protoxyd, Bleyoxydul, Bleyasche) wird schon gebildet, wenn man das Bley längere Zeit hindurch an der Luft liegen läßt; wobey es durch Aufnahme des atmosphärischen Oxygens als ein dünnes, blaugraues Häutchen auf der Oberfläche des Metalles entsteht (§. 1814) (aber gewöhnlich unrein ist, indem ein Theil durch Absorption der in der Atmosphäre enthaltenen Carbonsäure in carbonsaures Bleyoxyd übergethet). Viel schneller aber erhält man dasselbe, wenn man das Bley, bey möglichst gelinder Temperatur, in Berührung mit der Atmosphäre anhaltend schmelzen läßt, und das auf der Oberfläche entstehende matte graue Häutchen (welches das übrige Metall gegen die fernere Oxydation schützen würde §. 1312) immer zurück schiebt, bis kein metallisches Bley mehr vorhanden ist, das erhaltene graue Pulver aber noch so lange in einem flachen Gefäße unter stetem Umrühren an der Luft gelinde erhitzt, bis es in ein gleichförmiges, grünlichgraues Pulver umgewandelt wird. — Dieses Oxyd wird auch gebildet, wenn man Bleyamalgam in einer Flasche mit atmosphärischer Luft anhaltend durcheinander schüttelt, wobey das Bley durch das Mercur aufgelöst noch energischer auf das Oxygen wirkt, und dieses so vehement anzieht, daß es ganz absorbirt wird, und zuletzt nur das Azot übrig bleibt ¹⁾).

In der Hitze zerfällt das Bleysuboxyd dergestalt, daß ein Theil des Bleyes metallisch ausgeschieden wird, das übrige aber zum grünen Glase schmilzt. Mit Säuren ist es nicht verbindbar, es sey denn, daß es vorher durch irgend einen Umstand zum Oxyde oxydirt, und als solches

¹⁾ Durch diese Eigenschaft wird das Bleyamalgam auch zur Analyse der atmosphärischen Luft als eudiometrisches Mittel, und zur Darstellung des reinen Azots (B. II. §. 561) anwendbar (Thomson Ann. of Philos. XVII. p. 356).

mit demselben vereiniget werde. — Proust, welcher überhaupt bey den Metallen nur zwey constante Oxydationsstufen annahm, hielt dieses Suboxyd für ein Gemenge aus gelbem Bleyoxyd und metallischem Bley.

§. 1816.

b) Das Bleyoxyd (gelbes Bleyoxyd, gelbes Protoxyd des Bleies, Bleygelb, Bleydeutoxyd) erhält man: a) durch anhaltende Erhitzung des metallischen Bleies oder des Suboxydes (§. 1815) an der Luft, wobey die höhere Oxydation auf Kosten der Atmosphäre erfolgt. — Im Großen verwendet man dazu gewöhnlich das metallische Bley, das man auf einem flachen Herde in einem gußeisernen Kasten so lange der Einwirkung der Feuerflamme aussetzet, bis es ganz in graues Suboxyd übergegangen ist, welches, so wie es entstehet, abgehoben, und in Wasser geworfen, dann aber durch Drahtsiebe geschlagen, und hierauf in Pulverform neuerdings auf dem flachen Herde und in Berührung mit der Luft, so lange unter stetem Umrühren einer schwachen Rothglühhitze ausgesetzt wird, bis durch höhere Oxydation die eigenthümliche Farbe dieses Oxydes erscheint; worauf das Product in Wasser geworfen, durch Drahtsiebe geschlagen, und unter dem Rahmen Massicot in den Handel gesetzt wird (erhitzt man das Bley gleich Anfangs bis zum Verdampfen, so oxydirt es sich während der Verflüchtigung ebenfalls zu diesem Oxyde, und wird in Gestalt der Bleyblumen an kältern Körpern sublimirt); b) wenn Bleyoxydhydrat bis zur Verflüchtigung des Wassers ausgeglüht wird; c) wenn salpetersaures Bleyoxyd bis zur Entweichung der Salpetersäure ausgeglüht wird; d) wenn die Auflösung des salpetersauren Bleyoxydes durch Alkalien zersetzt, und das niedergefallene Bleyoxydhydrat ausgeglüht wird; e) auch wird dieses Oxyd im halbverglasten Zustande auf den Hütten-

werfen, bey der Scheidung des Silbers vom Bleye, als Nebenproduct erzeugt, und unter dem Nahmen der Bleyglätte, Silberglätte, Goldglätte, in den Handel gesetzt.

Das Bleyoxyd erscheint uns gewöhnlich, d. i. wenn es keine starke Erhöhung der Temperatur erlitten hat, als ein hellgelbes Pulver, welches bey dem jedesmahligen Erhitzen braunroth wird, aber bey dem Erkalten seine vorige Farbe wieder annimmt. Bey einer höhern Steigerung der Temperatur schmilzt es zu einer Masse, die aus kleinen, stark glänzenden, weißen und gelblichen, oder röthlichen Schuppen bestehet (so wie wir es in der Bleyglätte finden). Wird aber die Hitze noch mehr gesteigert, so schmilzt es endlich zu einem gelben Glase, das wegen seiner großen auslösenden Wirkung alle Schmelzgefäße durchdringet, und Bleyglas genannt wird.

Zersetzt wird das Bleyoxyd: a) durch Hydrogen- gas, wenn es im glühenden Zustande mit demselben in Berührung kommt; b) durch Kohle, wenn es mit derselben gemischt geglüht wird, wobey es sich zum metallischen Zustande reducirt (oder durch Kohlendampf, wenn es dieser im erhitzten Zustande berührt ¹⁾); c) durch Kalium oder Sodium, wobey die Reduction mit starker Feuererscheinung verbunden ist.

¹⁾ Dieses Mittels bedient man sich auch, um die Bleyglasur auf irdenen Gefäßen zu metallisiren, indem man den Ofen, in welchem die Glasur angeschmolzen wurde, zuletzt durch Verbrennung organischer Substanzen mit Kohlendampf oder Rauch anfüllet, wodurch die Glasur auf der Oberfläche der Gefäße zu einem metallischen Häutchen reducirt wird. Man hat in der neueren Zeit solche Waare von verschiedenen Farben aus England zu uns gebracht, und es ist nicht zu zweifeln, daß sie sämmtlich mit Bley glasirt wurde, und durch die Beymischung anderer Metalloxyde die verschiedene Färbung erlangte.

Das Bleyoxyd dient uns, durch seine große Fähigkeit mit andern Oxyden zusammen zu schmelzen, als der Hauptbestandtheil der sogenannten Bleyglasuren auf Thonwaare (B. III. S. 1451), und wird auch als Mahlerfarbe verwendet.

§. 1817.

aa) Verbindungen des Bleyoxydes. Es hat die Eigenschaft, sich sowohl mit sauren als mit basischen gleich hoch zusammengesetzten Körpern (und mit vielen organischen Substanzen, s. d. V. Band) verbinden zu können, und verhält sich also bald wie eine Basis, bald wie eine Säure. Mit den Säuren bildet es die sogenannten Bleyoxydsalze, mit den Basen hingegen jene Verbindungen, die man bley-saure Salze genannt hat.

Die erstern unter diesen Verbindungen zeichnen sich durch ein bedeutendes spec. Gewicht aus. Sie sind meistens farbenlos, und nur in dem Falle gefärbt, wenn es die Säure war. Die auflösllichen unter diesen Salzen besitzen einen süßlichen zusammenziehenden Geschmack. Sie werden zersezt: aa) durch reine und carbonsaure Alkalien, welche das Bleyoxyd als Hydrat oder als carbonsaures Bleyoxyd aus der Auflösung niederschlagen; bb) durch Carbonazot-Eisenoxydul-Kaliumoxyd (blaus. Eisenkali), wobey ein gelblichweißer Niederschlag ausgeschieden wird, welcher Carbonazot-Bleyoxyd (blaus. Bleyoxyd) zu seyn scheint; cc) durch Gallustinctur, welche gallus-saures Bleyoxyd mit weißer Farbe fället; dd) durch Schwefelsäure, welche einen Niederschlag von schwefelsaurem Bleyoxyd hervorbringt; ee) durch Salzsäure, welche salzsaures Bleyoxyd fället; ff) durch Schwefelhydrogen und Schwefelhydrogensalze, welche mit bräunlichschwarzer Farbe Schwefelbley fällen; gg) durch Zink, welches, wenn es in die gehörig verdünnte Auflösung derselben (mit 24 Th. Wasser) gehangen wird, das Bley

in Gestalt einer schönen Metallvegetation, die unter dem Nahmen des Bleybaumes bekannt ist, niederschlägt; hh) durch doppelte Wahlverwandtschaft von sehr vielen Salzen (s. B. III. im Anh. S. 547).

Die zweyten unter diesen Verbindungen, oder die sogenannten bleyfauren Salze enthalten ihre Bestandtheile bald im Zustande der Hydrate, bald als trockene Dryde. Im letzten Falle stellen sie die verschiedenen Glasflüsse dar, die nach Verschiedenheit der darin enthaltenen Metall- und Metalloxyde auch verschiedene Farben besitzen. Die Hydrate enthaltenden werden durch Säuren unter Auscheidung, bald des Bleyoxydes, bald der andern Dryde zersetzt; die glasartigen sind aber gewöhnlich so fest, daß sie den meisten Agentien widerstehen, und nur durch das Glühen mit Alkalien aufgeschlossen werden können.

Im Einzelnen kennet man bereits die nachstehenden Verbindungen solcher Art.

§. 1818.

1) Bleyoxyd mit Wasser. Das Bleyoxydhydrat erhält man allemahl, wenn Bleyoxydsalze in der wässerigen Auflösung durch Alkalien zersetzt werden. Das niederfallende Hydrat erscheint als ein weißes Pulver, welches in der Hitze dergestalt zersetzt wird, daß das Wasser entweicht, und Bleyoxyd im Rückstande bleibt. Das Verhältniß seiner Bestandtheile ist noch nicht erforscht.

§. 1819.

2) Bleyoxyd mit salpétrigter Säure. Die salpétrigte Säure verbindet sich in drey Verhältnissen mit dem Bleyoxyd, und gibt ein neutrales, und zwey basische Salze.

Das neutrale salpétrigtsaure Bleyoxyd (Chevreul's saures salpeters. Bleyoxyd) wird nach Berzelius gebildet, wenn man das nächstfolgende erste ba-

fische Salz mit so viel Schwefelsäure oder Carbonsäure zersetzt, als nöthig ist, um die Hälfte des in demselben enthaltenen Bleyoxydes zu fällen; worauf dann aus der Flüssigkeit dunkel zitrongelbe, oftädrische Krystalle anschießen, die im Wasser auflöslich sind, während zugleich auch etwas basisches Salz niedergeschlagen wird. Diese Krystalle sind das gesuchte Salz, und enthalten:

| | n. Bergel. ält. Ang. | n. Bergel. n. Ang. | n. Biskhof. |
|-----------------------------------|----------------------|--------------------|-------------|
| Salpetrigte Säure { 1 Äquiv. = | 479,54 ; | — ; | — ; |
| { 2 Äquiv. = | » | » | » |
| Bleyoxyd | 1398,70 ; | 954,52 ; | 950,94 ; |
| Wasser | 113,27 ; | 2789,00 ; | 2789,00 ; |
| 1 Äquiv. desselben also | 1878,24 ; | 1991,51 ; | 3739,94 ; |
| | | 3743,52 ; | 3966,48. |

Ein 100 Gewichttheilen

| | n. Berg. ä. A. | n. Berg. n. Ang. | n. Biskhof. |
|-----------------------------|----------------|------------------|-------------|
| Salpetrigte Säure | 23,925 » | 25,50 ; | 24,05 » |
| Bleyoxyd | 70,375 » | 74,50 ; | 70,28 » |
| Wasser | 5,700 » | — ; | 5,67 » |
| | 100,000 » | 100,00 ; | 100,00 » |
| | | 100,000 ; | 100,000 ; |

Im Wasser ist dieses Salz auflöslicher als das salpetersaure Bleyoxyd, und wird in der Hitze dergestalt zersetzt, daß Bleyoxyd im Rückstande bleibt, während die Säure zersetzt und verflüchtigt wird.

§. 1821.

Das zweyte basische salpetrige saure Bleyoxyd (drittesalpetrigsaures Bleyoxyd, Chevreul's basisches salpetrigsaures Bleyoxyd) wird, nach Berzelius, gebildet, wenn man das salpetersaure Bleyoxyd mit noch mehr Bley, als zur Darstellung des ersten basischen Salzes erforderlich ist, kochen läßt, und schießt aus der Auflösung in kleinen ziegetrothen, aus Nadeln bestehenden Häufchen an, die im Wasser nur schwer und in geringer Menge auflöslich sind, in der Hitze wie die vorigen beyden Salze zerlegt werden, und folgende Zusammensetzung haben:

| | n. Berg. ä. A. | n. Bergel. n. Ang. | n. Bischof. |
|-------------------------|----------------------|--------------------|-------------|
| Salpetrige Säure | { 1 Aquiv. = 479,54 | { 477,26 | { — |
| | { 2 Aquiv. = — | { — | { 950,94 |
| Bleyoxyd | { 2 Aquiv. = — | { 5578,00 | { — |
| | { 3 Aquiv. = 4196,10 | { — | { 8367,00 |
| Wasser | { 1 Aquiv. = — | { 112,43 | { — |
| 1 Aquiv. desselben also | = 4675,64 | = 6055,26 | = 9317,94. |
| In 100 Gewichtstheilen | | | |
| | n. Berg. ä. A. | n. Berg. n. Ang. | n. Bischof. |
| Salpetrige Säure | { 10,175 | { 7,74 | { 10,205 |
| Bleyoxyd | { 89,825 | { 90,44 | { 89,795 |
| Wasser | { — | { 1,82 | { — |
| 100,000 | = 100,00 | = 100,00 | = 100,000 |
| | | | = 100,0. |

J. 1822.

a) Bleyoxyd mit Salpetersäure. Wir kennen vier Verbindungen aus diesen beyden Substanzen, nämlich eine neutrale und drey basische (Chevreul nimmt nur zwey Verbindungen des Bleyoxydes mit der Salpetersäure an, nämlich ein saures und ein neutrales Salz).

Das neutrale salpetersaure Bleyoxyd (Bley-salpeter, Chevreul's saures salpetersaures Bleyoxyd) wird bereitet: a) durch Auflösung des Bleyoxydes oder carbonsauren Bleyoxydes in Salpetersäure; b) durch Auflösung des metallischen Bleyes in verdünnter Salpetersäure, die schon ohne Anwendung der Wärme, unter Entbindung von Azotoxydgas erfolgt. Bey gelindem Abdampfen schießet es in weißen, stark glänzenden, oktaëdrischen und tetraëdrischen Krystallen an, die luftbeständig und in 7—8 Th. kochendem, und auch in einer größern Menge kalten Wassers auflöslich sind, einen süßen, zusammenziehenden Geschmack, und ein spec. Gew. = 4,068 besitzen, und zusammengesetzt sind aus:

| | n. Berg. ä. U. | n. Berg. n. U. | n. Bischof |
|---------------------|--------------------|----------------|------------|
| Salpetersf. | 1 Äquiv. = 679,54 | » — » | — |
| | 2 Äquiv. = — | » 1354,52 | » 1350,94 |
| Bleyoxyd . | 1 Äquiv. = 1398,70 | » 2789,00 | » 2789,00 |
| 1 Äquiv. desf. also | = 2078,24 | » 4143,52 | » 4139,94. |

In 100 Gewichtstheilen aus:

| | n. Berg. ä. U. | n. Berg. n. U. | Bischof | Thomson | Chevr. |
|----------------|----------------|----------------|-----------|---------|--------|
| Salpetriger S. | 32,7 | » 32,69 | » 32,632 | » 31,5 | » 33 |
| Bleyoxyd | 67,3 | » 67,31 | » 67,368 | » 68,5 | » 67 |
| | 100,0 | » 100,00 | » 100,000 | » 100,0 | » 100. |

Zerlegt wird dieses Salz: a) durch Hitze, woben die Salpetersäure zersetzt und verflüchtigt, das Bleyoxyd aber im Rückstande gelassen wird; b) durch Aufstreuen auf glühende Kohlen, woben es unter glänzendem Funkenwerfen verpuffet; c) durch Reiben mit Schwefel, woben es aber

nur schwach verpuffet. Mit dem phosphorsauren Bleyoxyd bildet es ein Doppelsalz (S. 1841).

§. 1823.

Das erste basische salpetersaure Bleyoxyd (Halbsalpetersaures Bleyoxyd, Chevreul's neutrales salpetersaures Bleyoxyd) entsteht: a) beim Erhitzen der Auflösung des neutralen salpetersauren Bleyoxydes mit Bleyoxyd; sicherer aber b) wenn man die Auflösung des neutralen Salzes mit weniger Ammoniak präcipitirt, als erforderlich seyn würde, um die Hälfte der Salpetersäure zu sättigen. Es fällt als ein weißes Pulver nieder, welches einen süßlichen, zusammenziehenden Geschmack besitzt, nur in geringer Menge in kaltem, mehr jedoch in heißem Wasser auflöslich ist, und beim Erkalten in weißen unförmlichen Körnern, Schuppen oder Nadeln krystallisirt, die in der Hitze zuerst stark verknistern, und dann wie das neutrale Salz zersezt werden. Es enthält:

| | n. Verz. ä. U. | n. Verz. n. U. | n. Bischof |
|------------------------|----------------|----------------|------------|
| Salpetersf. 1 Aquiv. = | 679,54 | » 677,26 | » 675,47 |
| Bleyoxyd { 1 Aquiv. = | — | » 2789,00 | » 2789,00 |
| { 2 Aquiv. = | 2797,40 | » — | » — |
| 1 Aquiv. dess. also = | 3476,94 | » 3466,26 | » 3464,47. |

In 100 Gewichtstheilen

| | n. Verz. ä. U. | Verz. n. U. | Bischof | Chevreul. |
|-----------------|----------------|-------------|-----------|-----------|
| Salpetersäure . | 80,5 | » 80,46 | » 80,503 | » 80,14 |
| Bleyoxyd . | 19,5 | » 19,54 | » 19,497 | » 19,86 |
| | 100,0 | » 100,00 | » 100,000 | » 100,00. |

§. 1824.

Das zweite basische salpetersaure Bleyoxyd (Drittelsalpetersaures Bleyoxyd) entsteht, wenn man der Auflösung des neutralen salpetersauren Bleyoxydes genau so viel Ammoniak zusetzet, als erforderlich

Auflösung des Ammoniafs verfest, und den erhaltenen Niederschlag mit einer Ammoniakauflösung neuerdings digerirt. Dasselbe erscheint als ein weißes Pulver, welches im Wasser fast unauf löslich ist, im Feuer wie das vorige Salz zersetzt wird, und enthält:

| | n. Berg. ä. A. | n. Berg. n. Ang. | n. Bischof |
|-----------------------------------|----------------|------------------|------------|
| Salpetersäure | 679,54 | 677,26 | 675,47 |
| Bleyoxyd | 8392,20 | 1354,52 | — |
| Wasser | 113,27 | 8367,00 | 8367,00 |
| 1 Äquiv. derselben also | 9185,01 | 9044,26 | 9042,47. |
| In 100 Gewichtstheilen | | | |
| | n. Berg. ä. A. | n. Berg. n. Ang. | n. Bischof |
| Salpetersäure | 7,37 | 7,49 | 7,470 |
| Bleyoxyd | 90,80 | 92,51 | 92,530 |
| Wasser | 1,83 | 1,83 | — |
| 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,000. |

S. 1826.

4) Bleyoxyd mit Salzsäure. Diese beyden Substanzen verbinden sich in drey Verhältnissen mit einander, und bilden ein neutrales, und zwey basische Salze.

Das neutrale salzsaure Bleyoxyd wird gebildet: a) durch unmittelbare Behandlung des Bleyoxydes mit Salzsäure; b) durch Zersetzung der Bleyoxydsalze mittelst der Salzsäure, wobey diese die andern Säuren austreibt; c) durch Zersetzung der Bleyoxydsalze mittelst salzsauren Salzen im Wege doppelter Wahlverwandtschaft; d) durch Einwirkung des oxydirten salzsauren Gases auf das metallische Bley, wobey letzteres (in dünnen Blättern angewendet) sehr bald auf Kosten der Säure oxydirt, und dann mit der desoxydirten Säure verbunden wird; e) durch Digestion des rothen Bleyoxydes mit Salzsäure, wobey ein Theil der Säure Oxygen von dem rothen Oxyde aufnimmt, und als oxydirte Salzsäure entweicht, während das Hyperoxydul hierdurch auf Bleyoxyd reducirt, und mit einem andern Theil der Säure verbunden wird. — Durch unmittelbare Behandlung des Bleyes mit Salzsäure hingegen wird dieses Salz nur in höchst geringer Menge, und selbst dieses nur in so fern gebildet, als gleichzeitig die Atmosphäre einwirken, und das Bley oxydiren kann.

Das neutrale salzsaure Bleyoxyd erscheint in der Gestalt eines flockigen weißen Niederschlages von 1,8226 spec. Gew., welcher nur wenig in heißem Wasser auflöslich ist, und während dem Erkalten in kleinen glänzenden sechsseitigen Nadeln oder in Blättern anschießet, die sehr bald an der Luft ihren Glanz verlieren, dann aber luftbeständig sind, einen süßlich zusammenziehenden Geschmack besitzen, und 30 Th. siedenden Wassers zur Auflösung erfordern. Sie enthalten

| | | n. Verz. ä. U. | n. Verz. n. U. |
|---------------------|----------|----------------|----------------|
| Salzsäure | 1 Aquiv. | = 339,56 | » — |
| | 2 Aquiv. | = — | » 685,30 |
| Bleyoxyd | 1 Aquiv. | = 1398,70 | » 2789,00 |
| 1 Aquiv. dess. also | | = 1738,26 | » 3474,30. |

| | | In 100 Gewichtstheilen | | |
|-----------|---|------------------------|-------------|------------|
| | | n. Verz. ält. Ang. | Verz. n. N. | Bischof |
| Salzsäure | . | 19,6124 bis 19,644 | » 19,72 | » 19,725 |
| Bleyoxyd | . | 80,3876 bis 80,356 | » 80,28 | » 80,275 |
| | | 100,000 | » 100,00 | » 100,000. |
| Kirvan | | | | |
| | | krystallis. | geglüht | Klaproth |
| Salzsäure | . | 18,23 | » 17 | » 13,5 |
| Bleyoxyd | . | 81,77 | » 83 | » 86,5 |
| | | 100,00 | » 100 | » 100,0. |

In einem Ueberschuß der Salzsäure ist dieses Salz weit auflöslicher als in reinem Wasser, woraus man auch auf ein saures salzsaures Bleyoxyd geschlossen hat. Eben so ist es auch in andern Säuren, als: in Salpetersäure, Essigsäure u. d. gl. auflöslicher. In gelinder Hitze schmilzt es zu einer dem Horne ähnlichen, grauweißen, halbdurchsichtigen Substanz, und wird daher auch Hornbley genannt. Bey anhaltendem Schmelzen verliert es einen Theil der Säure, und fließt dann zum Glase, welches sehr leicht die Schmelztiegel durchdringet. In sehr heftigem Feuer verliert es noch mehr Säure, und hinterläßt das zweyte basische Salz. Auch wird es zersetzt durch die Auflösungen der Alkalien, wobey diese die Säure ergreifen, und das Bleyoxyd als Hydrat ausscheiden, und durch Erhitzung mit Alkalien und Kohlenpulver, wobey die erstern die Säure binden, und letztere das ausgeschiedene Oxyd zum Metalle reducirt.

§. 1826. C. U. Diese Verbindung ist im trockenen Zustande eine binäre Zusammensetzung aus Chlorine und metallischem Bley, Chlorinbley (B. I. S. 443). Sie gehet aber, sobald sie in Wasser aufgelöst wird, in hydrochlorinsaures Bleyoxyd (B. I. S. 447) (B. II. S. 452) über.

§. 1827.

Das erste basische salzsaure Bleyoxyd entsteht: a) wenn man salzsaures Bleyoxyd mit einer ägen-
Weißners Chemie. IV.

den alkalischen Lauge behandelt, wobey diese einen Theil der Säure an sich ziehet, und den Rest in basisches Salz umwandelt; oder b) wenn man 1 Th. Küchensalz mit 4 Th. Bleyglätte mischet, und mit wenig Wasser befeuchtet stehen läßt (B. III. S. 154). Es enthält nach Berzelius

In 100 Gewichtstheilen.

| | | | | | | | |
|-----------------------|---------|---|---------|---|--------|---|---------|
| 1 Aquiv. Salzsäure = | 342,65 | » | 342,65 | » | 5,79 | » | 5,38 |
| 2 Aquiv. Bleyoxyd = | 5578,00 | » | 5578,00 | » | 94,21 | » | 87,56 |
| 4 Aquiv. Wasser . = | — | » | 449,74 | » | — | » | 7,06 |
| <hr/> | | | | | | | |
| 1 Aquiv. desf. also = | 5920,65 | » | 6370,39 | » | 100,00 | » | 100,00. |

Dieses Salz erscheint, wenn es Wasser enthält, als ein weißes, im Wasser fast ganz unauflösliches, und selbst in wässerigen Alkalien nur wenig auflösliches Pulver. In der Hitze verliert es sein Wasser, zugleich aber auch einen Theil der Säure, und gehet dann in das nächstfolgende zweyte basische Salz über.

§. 1828.

Das zweyte basische salzsaure Bleyoxyd entsteht: a) wenn man salzsaures Bleyoxyd oder basisch salzsaures Bleyoxydhydrat (S. 1827) glühet, wobey es, indem etwas Salzsäure, und im letzten Falle auch das Wasser verflüchtigt wird, im Rückstande bleibt; b) wenn man reines Bley anhaltend mit einer Auflösung des Küchensalzes digerirt; oder noch besser c) wenn man 1 Th. salzsaures Ammoniak mit 4 Th. Mennige im bedeckten Tiegel schmilzt. Es erscheint mit gelber Farbe, und nach der letzten Methode bereitet in derben Massen, die in Stücke zerschlagen, oder auch fein gemahlen, unter dem Nahmen Kasseler Gelb (Patentgelb, englisches Gelb) als Mahlerfarbe verwendet werden. Die Zusammensetzung ist nach Berzelius (n. Ang.)

In 100 Gewichtstheilen.

| | | | | |
|-------------------------|---|----------|---|---------|
| 1 Aquiv. Salzsäure | = | 342,65 | » | 2,98 |
| 4 Aquiv. Bleyoxyd | = | 11156,00 | » | 97,02 |
| <hr/> | | | | |
| 1 Aquiv. desselben also | = | 11498,65 | » | 100,00. |

§. 1828. C. A. Dieser Körper ist im trockenen Zustande eine Zusammensetzung aus Chlorinbley und Bleyoxyd, Bleyoxyd-Chlorinbley (B. I. S. 448).

§. 1829.

Das salzsaure Bleyoxyd gehet mit andern gleich hoch zusammengesetzten Körpern auch höhere Verbindungen ein, und man kennet bis jetzt folgende:

aaa) Salzsaures Bleyoxyd mit salzsaurem Ammoniak. Das Doppelsalz aus beyden wird gebildet, wenn man die Auflösungen beyder mit einander vermischt. Es ist noch nicht näher untersucht, doch zeuget die Erfahrung, daß dessen Auflösung durch Schwefelsäure nicht getrübt wird, von der innigen Vereinigung beyder Salze.

bbb) Einer anderen Doppelverbindung dieser Art wird bey dem antimonigtfauren Bleyoxyd, einer dritten bey dem salzsauren Manganoxyd, und einer vierten bey dem carbonfauren Bleyoxyd Erwähnung geschehen.

§. 1830.

§) Bleyoxyd mit sechsfachoxydirter Salzsäure. Das sechsfachoxydirtsalzsaure Bleyoxyd (überoxydirtsalzsaures Bley) stellte *Vauquelin* durch Auflösung des Bleyoxydes in sechsfachoxydirter Salzsäure dar, und erhielt durch die Krystallisation weiße, glänzende Blättchen, die im Wasser auflöslich waren, einen süßen, zusammenziehenden Geschmack besaßen, und sich gegen das blaue Lackmuspapier neutral verhielten. — Nach Analogie der sechsfachoxydirtsalzsauren Alkalien läßt sich dieses Salz nicht darstellen; denn wenn man das Bleyoxyd mit oxydirter Salz-

säure behandelt, so erhält man nur salzsaures Bleyoxyd und braunes Bleyoxyd.

§. 1830. C. A. Diese Verbindung ist chlorinsaures Bleyoxyd (B. I. S. 445).

§. 1831.

6) Bleyoxyd mit Flußsäure. Diese beyden Substanzen bilden zwey Salze, ein neutrales und ein saures.

Das neutrale flußsaure Bleyoxyd (flußsaures Bley) erhält man: a) durch Sättigung der Flußsäure mit Bleyoxyd; oder besser b) durch Zerlegung des essigsauren Bleyoxydes mittelst Flußsäure; oder c) durch Zerlegung eines Bleyoxydsalzes mittelst eines flußsauren Salzes im Wege doppelter Wahlverwandtschaft. Es erscheint als ein glänzender, weißer, blätteriger Niederschlag, welcher geschmacklos, und im Wasser unauflöslich ist, und nach Berzelius (n. Ang.) nachstehende Zusammensetzung hat:

| In 100 Gewichtstheilen. | | |
|-------------------------|---|-------------------|
| 1 Äquiv. Flußsäure. . . | = | 275,03 » 8,98 |
| 1 Äquiv. Bleyoxyd. . . | = | 2789,00 » 91,02 |
| | | |
| 1 Äquiv. desselben also | = | 3064,03 » 100,00. |

Zerlegt wird dasselbe: a) durch Hitze, wobey die Säure entweicht, und das Oxyd zurück läßt; b) durch Schwefelsäure, die sich des Oxydes bemächtigt, und die Flußsäure austreibt; und c) durch Digestion mit Salpeter- oder Salzsäure, die einen Theil des Oxydes binden, und den Rest im Zustande des nachfolgenden sauren Salzes auflösen.

Das saure flußsaure Bleyoxyd entstehet durch Hinzufügung eines Uebermaßes von Flußsäure, welche das neutrale Salz auflöset, und auch durch Behandlung mit Salpeter- und Salzsäure, auf dem vorhin schon erwähnten Wege.

§. 1831. C. A. Diese Verbindung bestehet aus Fluorin und metallischem Bley, Fluorin-Bley (B. I. S. 449), gehet aber bey der Behandlung mit mehr Flussäure in saures hydrofluorinsaures Bleyoxyd (B. I. S. 450) über.

§. 1832.

7) Jodsäure mit Bleyoxyd. Das jodsaure Bleyoxyd wird gebildet: a) durch Vermischung der oxydirten Jodsäure mit verkleinertem Bley, wobey dieses letztere auf Kosten der erstern oxydirt, und dann mit der reducirten Jodsäure verbunden wird; b) im Wege doppelter Wahlverwandtschaft, durch Zersetzung eines Bleyoxydsalzes mittelst eines jodsauren Alkali. Es erscheint als eine im Wasser unauflösliche, orangegelbe, in der Hitze schmelzbare Masse, die, nach Berzelius (n. Ang.) zusammengesetzt ist aus

| | | In 100 Gewichtstheilen. | |
|---|-----------------------------|-------------------------|-----------|
| 2 | Aquiv. Jodsäure . . . | = 2933,4 | » 51,26 |
| 1 | Aquiv. Bleyoxyd . . . | = 2789,0 | » 48,74 |
| | | | |
| 1 | Aquiv. desselben also . . . | = 5722,4 | » 100,00. |

Nach Th. v. Grotthuß gibt es auch eine Verbindung mit mehr (wahrscheinlich doppelt so viel) Säure, saures jodsaures Bleyoxyd, die man bey der Vermischung der in Alkohol aufgelösten oxydirten Jodsäure mit einer Auflösung des essigsauren Bleyoxydes, als einen röthlich grauen Niederschlag erhält, welcher aber an der Luft bald oxydirte Jodsäure verliert, und in das neutrale Salz übergeht (und also vielleicht nur ein Gemenge von neutralem Salz und oxydirter Jodsäure ist).

§. 1832. C. A. Diese Verbindung bestehet aus Jodine und Bley, Jodibley (B. I. S. 451).

§. 1833.

8) Bleyoxyd mit überoxydirter Jodsäure. Das überoxydirt jodsaure Bleyoxyd entstehet, wenn man überoxy-

dirt jodsaures Kaliumoxyd durch ein Bleyoxydsalz im Wege doppelter Wahlverwandtschaft zerlegt, als ein weißer Niederschlag, welcher in Säuren auflöslich, im Ubrigen aber noch nicht näher untersucht ist. Er enthält nach Berzelius. (n. Ang.)

In 100 Gewichtstheilen.

| | | | | |
|---------------------------|---|---------|---|---------|
| 2 Äquiv. überox. Jodsäure | = | 4133,40 | » | 59,71 |
| 1 Äquiv. Bleyoxyd. | = | 2789,00 | » | 40,29 |
| <hr/> | | | | |
| 1 Äquiv. desselben also | = | 6922,40 | » | 100,00. |

§. 1833. G. A. Dieses Salz ist jodsaures Bleyoxyd (B. I. S. 452).

§. 1834.

9) Bleyoxyd mit Carbonensäure. Das carbonsaure Bleyoxyd (kohlen saure Bleyoxyd) kommt unter dem Nahmen Bleyspath, auf unbekanntem Wegon gebildet, natürlich vor, und wird auch, obwohl sehr spärlich erzeugt, wenn das Bley längere Zeit hindurch der Berührung mit der feuchten Atmosphäre ausgesetzt ist; in welchem Falle das Bley zuerst auf Kosten der Atmosphäre oxydirt, dann mit Wasser zum Hydrat verbunden, und endlich mit dem in der Atmosphäre vorfindigen Carbonensäurehydrat vereiniget wird. — Durch die Kunst wird es gebildet: a) wenn man die concentrirte Auflösung des basischen essigsauren Bleyoxydes durch Carbonensäure zerlegt, wobey ein Theil des Bleyoxydes mit Carbonensäure verbunden gefällt wird, während neutrales essigsaures Bleyoxyd in der Auflösung bleibt. — Roard und Brehoz haben auf diese Methode in Elchy eine Fabrik gegründet, in welcher man die Auflösung von 2 Th. essigsaurem Bleyoxyd mit 1 Th. geglähter Bleyglätte und 50 Th. Wasser kochet, dann die auf solche Art entstandene Auflösung des bas. essigsauren Bleyoxydes, nachdem sie vorher concentrirt und filtrirt worden ist, durch in dieselbe strömendes carbonsaures Gas

zersezt, den erhaltenen Niederschlag wäscht und trocknet, die rückständige Auflösung des neutralen Salzes aber neuerdings, und immer wieder auf dieselbe Art, mit Glätte und Carbonsäure bearbeitet; b) wenn man eine sehr verdünnte Auflösung des essig- oder salpetersauren Bleyoxydes im Wege doppelter Wahlverwandtschaft durch carbonsaure Alkalien zersezt, und den erhaltenen Niederschlag wohl auswäscht und trocknet. — Von dieser Art ist auch die unter dem Namen Berlinerweiß im Handel vorkommende weiße Farbe, die indessen immer, und selbst wenn man das als Nebenproduct abfallende salpeter- oder essigsaure Kaliumoxyd wieder auf Salpeter- oder Essigsäure benutzt, sehr hoch zu stehen kommt; c) durch Einwirkung des Essigdampfes auf metallisches Bley, wobey sich die Essigsäure, ohne Zweifel mit dem Wasser zugleich, dergestalt zersezt, daß Oxygen zur Oxydation des Bleyes abgegeben, und zugleich Carbonsäure gebildet wird, die mit dem Bleyoxyde zusammentritt. — Das Verfahren bey der Erzeugung des Bleyweißes im Großen ist übrigens, mit kleinen Abänderungen, immer folgendes. Das Bley (welches jedoch sehr rein seyn muß, weil fremde Beymischungen schaden, und insbesondere der Arsenik- und Eisengehalt höchst nachtheilig ist) wird zuerst in einem steinernen Streich- oder Formkasten (ganz so wie die Orgelbauer das Metall zu ihren Orgelpfeifen in dünne Platten gießen) in möglichst dünne (gewöhnlich $\frac{1}{10}$ Zoll dicke) Platten umgestaltet, dann mit dem Abstände eines $\frac{1}{2}$ Zolles spiralförmig zusammen gerollt, und in cylindrischen irdenen (am besten steinzeugenen) Töpfen der Einwirkung des Essigdampfes ausgesetzt. Die Töpfe sind zu dieser Absicht in ihrer halben Höhe inwendig mit drey hervorstehenden Zapfen versehen, damit die Bleyrollen darauf ruhen können, während in jeden derselben 2—3 Pf. Bier-, Wein- oder Holzeffig gegossen werden, welcher durch äußerlich angebrachte Wärme zum Ver-

dampfen gebracht wird. Die Wärme, welche sehr gelinde, aber lange anhaltend seyn muß, wird (obwohl sie sehr wohl auch durch Dampfheizung, oder wohlfeiler durch Heizung mit erwärmter Luft zu erlangen wäre) gewöhnlich auf die Art bewirkt, daß man 4—500 solcher Töpfe, nachdem sie mit bleernen Deckeln verschlossen worden sind, in einer großen, in einem Keller stehenden hölzernen Kiste dergestalt mit Pferdemist oder mit gebrauchter Gärberlohe einschichtet, daß sie nach allen Richtungen einige Zoll dick damit umgeben sind, und dann der Ruhe überläßt. Die fortgesetzte Fäulniß des Pferdemistes oder der Gärberlohe erzeugt hierbey die nöthige Wärme und Verdampfung des Essigs, und bewirkt dadurch den Übergang der Bleyplatten in carbonsaures Bleyoxyd. — Ist die Einwirkung anhaltend genug veranlasset worden, so gehet das Bley allmählich mit Beybehaltung seiner Form ganz in carbonsaures Bleyoxyd über, welches dann in Wasser abgespült und getrocknet unter dem Rahmen Schieferweiß in den Handel gesetzt wird. Meistens öffnet man aber die Kisten und Töpfe schon nach 3—4 Wochen, und findet sodann das Bley nur auf seiner Oberfläche mit einer grauweißen Rinde von carbonsaurem Bleyoxyd bedeckt, die man abschabt (das unveränderte Bley aber neuerdings schmelzt und in Platten gießt, und den in den Töpfen vorfindigen mit Bley geschwängerten Essig auf Bleyzucker verwendet), zur Entfernung des daran klebenden essigsauren Bleyoxydes mit Wasser (welches möglichst rein, und vorzüglich frey von schwefelsauren Salzen seyn muß, die schwefelsaures Bleyoxyd erzeugen, und eben darum das Product viel schlechter machen würden) auf Mühlen fein mahlt, schlämmt, trocknet, mit etwas Gummi- oder Stärkewasser in viereckige Kuchen formt, und nach gelindem Trocknen als Kremserweiß verkauft, oder auch — was leider nur zu oft geschieht — nach dem Mahlen mit Kreiden-, Gyps- oder Schwerspathpulver vermischt, in kleinen

zuckerhutähnlichen thönernen Formen trocknet, und die fe-
gelförmigen Massen sodann mit weißem oder blauem Pa-
pier umwickelt als Bleyweiß in den Handel bringet ¹⁾ 2).

Das von der Natur gebildete carbonsaure Bleyoxyd
(s. oben) kommt in geschobenen vierseitigen Prismen, die
sehr abweichend zugeschärft und zugespitzt sind, in regelmä-
ßigen Oктаëdern, und wohl auch in Tafeln krystallisirt vor,
welche Demantglanz und ein spec. Gewicht = 6,2357 be-
sitzen. Das künstlich erzeugte Salz hingegen erscheint als
eine mattweiße, zerreibliche Substanz, die geschmacklos, und
im Wasser unauflöslich ist. Es enthält

| | | n. Verz. ä. U. | n. Verz. n. U. | n. Bischof |
|--------------------------|------------|----------------|----------------|------------|
| Carbonf. | 1 Aquiv. = | 274,9 | — | — |
| | 2 Aquiv. = | — | 550,66 | 550,78 |
| Bleyoxyd | 1 Aquiv. = | 1398,7 | 2789,00 | 2789,00 |
| 1 Aquiv. desselb. also = | | 1673,6 | 3339,66 | 3339,78. |

1) Montgolfier vereinigte beyde Abtheilungen dieses Ver-
fahrens in eine Operation, indem er in einem geschlossenen
Ofen Holzkohlen verbrannte, und das gasförmige Product
der Verbrennung, nämlich die durchziehende Luft, welche
nun außer der atmosphärischen Luft auch noch Carbonsäure
enthielt, durch eine Communicationsröhre in eine Essig ent-
haltende Tome, und nachdem sie sich hier mit Essig ge-
schwängert hatte, in einen Kasten leitete, welcher gegossene
Bleyplatten enthielt. Der Erfolg zeigte, daß hier bas. es-
sigsaures Bleyoxyd erzeugt, aber auch sogleich durch die vor-
handene Carbonsäure in carbonsaures und neutr. essigsaures
Bleyoxyd umgewandelt wurde, und daß diese beyden Pro-
ducte, da eines derselben unauflöslich ist, schon durch Wa-
schen mit Wasser von einander getrennt werden konnten.

2) Klapproth und Wolff chem. Wörterbuch, Suppl. I. S.
358. — Neues allgem. Journ. d. Chemie, B. II. S. 471.
— Demachy, Laborant im Großen, übersetzt von Hahe-
nemann, B. 2. S. 190.

| In 100 Gewichtstheilen | | | | |
|------------------------|----------------|-------------|-----------|-----------|
| | n. Berg. ä. U. | Berg. n. U. | Bischaf | Chevreut |
| Carbonfäure | 16,5 | » 16,48 | » 16,492 | » 16,36 |
| Bleyoxyd | 83,5 | » 83,52 | » 83,508 | » 83,64 |
| <hr/> | | | | |
| | 100,0 | » 100,00 | » 100,000 | » 100,00. |
| | Thomson | Chenevix | Klaproth | Proust. |
| Carbonfäure | 14 | » 15 | » 16,33 | » 16,15 |
| Bleyoxyd | 86 | » 85 | » 83,67 | » 83,85 |
| <hr/> | | | | |
| | 100 | » 100 | » 100,00 | » 100,00. |

Zersetzt wird es: a) durch Erhizung; wobey die Carbonfäure davon gehet, und Bleyoxyd im Rückstande bleibt; b) durch viele Säuren, die das Bleyoxyd binden, und die Carbonfäure austreiben; c) durch Erhizung mit Kohle, wobey es zu metallischem Bley reducirt wird.

Das carbonsaure Bleyoxyd wird als äußerlich anzuwendendes Arzneymittel, und auch als Mahlerfarbe verwendet, und es leistet hierin um so mehr, je reiner von fremden Beymischungen es ist, welche sämmtlich und vorzüglich in Ohl, weniger decken als das reine Präparat. Das Verhältniß solcher Beymischungen, die gewöhnlich aus Gypz, Schwerspath oder Kreide bestehen, läßt sich übrigens erforschen, wenn man das zu untersuchende Bleyweiß mit Kohle erhizt, wobey das Bley metallisch reducirt wird, und aus der Menge desselben auch auf die Menge des vorhanden gewesenen carbonsauren Bleyoxydes geschlossen werden kann. Will man jedoch auch die Art der fremden Beymischung erforschen, so geschieht dieses, indem man das Bleyweiß in Essigsäure auflöset (wobey der etwa beygemischte Schwerspath im Rückstande bleibt), dann mit einer Auflösung des salzsauren Sodiumoxydes das Bley niederschlägt (wobey durch Zersetzung im Wege doppelter Wahlverwandtschaft salzsaures Bleyoxyd niederschlägt, und aus dessen Menge auch die Menge des vorhanden gewesenen carbonsauren Bleyoxydes gefolgert wird), und endlich aus der rüchständigen

Auflösung auch den etwa vorhandenen Kalk durch carbon-
saure Alkalien als carbonsauren Kalk präcipitirt (und somit
die Menge der beygemischten Kreide erfährt).

§. 1835.

Das carbonsaure Bleyoxyd bildet mit dem salzsauren
Bleyoxyd ein Doppelsalz, und kommt als solches in dem
sogenannten Hornbley von Derbyshire von der Na-
tur gebildet vor.

§. 1835. C. A. Diese Verbindung ist phosgen-
saures Bleyoxyd (B. II. §. 680).

§. 1836.

10) Bleyoxyd mit Boronsäure. Das boronsaure Bley-
oxyd fällt als ein weißes Pulver nieder, wenn man eine
Auflösung des salpetersauren Bleyoxydes im Wege
doppelter Wahlverwandtschaft durch boronsaures So-
diumoxyd zerlegt. Auch wird es, obwohl unvollständig
und sehr langsam gebildet, wenn man Boronsäure mit
verkleinertem Bley digerirt. Im Wasser ist es unauflös-
lich, und schmilzt zum farblosen Glase (2 Theile Mennige
und 1 Th. Boronsäure schmelzen zum grünlichen Glase). —
Die Bestandtheile des boronsauren Sodiumoxydes sind (n.
Verz. n. Ang.)

In 100 Gewichtstheilen.

| | | | | |
|-------------------------|---|---------|---|---------|
| 2 Äquiv. Boronsäure . | = | 539,31 | » | 16,20 |
| 1 Äquiv. Bleyoxyd . | = | 2789,00 | » | 83,80 |
| <hr/> | | | | |
| 1 Äquiv. desselben also | = | 3328,31 | » | 100,00. |

§. 1837.

11) Bleyoxyd mit phosphoriger Säure. Das phosphorig-
saure Bleyoxyd erhielt Berzelius, als er salzsaure
phosphorige Säure (B. II. §. 753) mit Ammoniak
so weit sättigte, daß noch etwas Säure vorwaltend blieb,

und die Flüssigkeit dann mit einer concentrirten Auflösung des salzsauren Bleyoxydes vermischt. Es wurde dabey ein Doppelsalz aus salzsaurem und phosphorigtsaurem Bleyoxyd gebildet, und als ein weißes, äußerst voluminöses Pulver niedergeschlagen, welches in kaltem Wasser unauflöslich war, im heißen Wasser jedoch in salzsaures und phosphorigtsaures Bleyoxyd zerfiel; so zwar, daß ersteres aufgelöst wurde, und letzteres unauflöst im Rückstande blieb. Das phosphorsaure Bleyoxyd enthält (n. Verzei. n. Ang.)

In 100 Gewichtstheilen.

| | | | | |
|------------------------|-----------|-----------|----------|----------|
| 1 Aq. Bleyoxyd . . . | = 2789,00 | » 2789,00 | » 80,11 | » 77,60 |
| 1 Aq. phosphorigte S. | = 692,30 | » 692,30 | » 19,89 | » 19,27 |
| 1 Aq. Wasser . . . | = — | » 112,44 | » — | » 3,13 |
| 1 Aq. desselben also . | = 3481,30 | » 3593,74 | » 100,00 | » 100,00 |

In der Hitze wird es dergestalt zerlegt, daß zuerst wenig Wasser, dann Phosphorhydrogengas entweicht, und endlich Phosphor sublimirt wird, indem es in phosphorsaures Bleyoxyd übergeht. — Daß das phosphorigtsaure Bleyoxyd mit dem salzsauren Bleyoxyd ein Doppelsalz bildet, ist im Vorigen schon erwähnt worden.

§. 1838.

12) Bleyoxyd mit Phosphorsäure. Die Phosphorsäure bildet mit dem Bleyoxyd drey verschiedene Salze, nämlich ein neutrales, ein saures und ein basisches.

Das neutrale phosphorsaure Bleyoxyd kommt natürlich vor, und wird auch im Wege der Kunst erzeugt. Das erstere erscheint in braunen sechsseitigen Prismen von 6,5 spec. Gew. im Braun- und Grünbleyerze. Das letztere erhält man im Wege doppelter Verwandtschaft, wenn eine durch Kochen mit Wasser bereitete heiße Auflösung des salzsauren Bleyoxydes mit einer Auflösung des phosphorsauren Natriumoxydes zusammengemischt wird. Es fällt dabey als ein weißes Pul-

ver nieder, welches im Wasser unauflöslich, in einer Sodiumpyridauslösung aber auflöslich ist, durch Erhitzung schmilzt, und beym Erkalten eine eckige KrySTALLISATION annimmt. Es ist zusammengesetzt aus

| | n. Verz. ä. A. | n. Verz. n. A. | n. Bischof |
|--------------------------|----------------|----------------|------------|
| Phosphorsf. 1 Aquiv. = | 367,5 » | 892,30 » | 893,08 |
| Bleyoxyd . 1 Aquiv. = | 1398,7 » | 2789,00 » | 2789,00 |
| 1 Aquiv. desfelb. also = | 1766,2 » | 3681,30 » | 3682,08. |

In 100 Gewichtstheilen

| | n. Verz. ä. A. | Verz. n. A. | Bischof | Berthier | Thoms. | Rose. |
|----------------------|----------------|-------------|-----------|----------|--------|-------|
| Phosphorsf. 20,809 » | 24,24 » | 24,255 » | 22,5 » | 18 » | 22,1 | |
| Bleyoxyd . 79,191 » | 75,76 » | 75,745 » | 77,5 » | 82 » | 77,9 | |
| | 100,000 » | 100,00 » | 100,000 » | 100,0 » | 100 » | 100,0 |

Zersetzt wird es a) durch Schwefelsäure und Salzsäure, welche das Bleyoxyd binden, und die Phosphorsäure ausscheiden; b) durch Salpetersäure, welche einen Theil der Basis bindet, und eben dadurch den Rest des Salzes in saures Salz umwandelt und auflöst; c) durch Glühen mit Kohle, wobey metallisches Bley zurückbleibt, und Phosphor sublimirt wird ¹⁾.

1) Wollte man das phosphorsaure Bleyoxyd im Wege doppelter Wahlverwandtschaft mittelst andern Salzen, als: salpetersaurem, essigsaurem u. s. w. Bleyoxyd erzeugen, so würde man nur unreine Producte erhalten, weil in solchen Fällen (s. am Schlusse des §. 1838) Doppelsalze entstehen. — Eben so wenig kann es durch unmittelbare Behandlung des Bleyoxydes oder carbonsauren Bleyoxydes mit Phosphorsäure dargestellt werden; denn hierbey erfolgt nicht nur die Wirkung überhaupt sehr langsam, sondern es wird auch zugleich mehr Säure gebunden, und das saure Salz gebildet. Man hat es endlich auch durch Zersetzung des salpeter- oder essigsauren Bleyoxydes mittelst Urin, oder mittelst einer Auflösung der Weinasche in Salpetersäure, aber weil hier Doppelsalze gebildet werden, immer nur im unreinen Zustande dargestellt.

§. 1839.

Das saure phosphorsaure Bleyoxyd wird nach Berzelius im Wege doppelter Wahlverwandtschaft erzeugt, wenn man eine gesättigte heiße Auflösung des salzsauren Bleyoxydes durch eine Auflösung des sauren phosphorsauren Natriumoxydes fället, und den Niederschlag mit vielem, und zuletzt sogar mit kochendem Wasser wäscht. Es erscheint als ein weißes Pulver, welches das Lackmuspapier langsam röthet, wie das neutrale Salz zerlegt wird, und, obwohl unvollständig, auch bey der Digestion des metallischen Bleies mit Phosphorsäure, und bey der Behandlung des neutralen Salzes mit Phosphorsäure oder Salpetersäure (§. 1838) gebildet wird. Es enthält (n. Berzelius n. Ang.):

| | | In 100 Gewichtstheilen. | |
|-------------------------------|---|-------------------------|-----------|
| 4 Aquiv. Phosphorsäure | = | 3569,20 | » 29,90 |
| 3 Aquiv. Bleyoxyd . . . | = | 8367,00 | » 70,10 |
| | | | |
| 1 Aquiv. desselben also . . . | = | 11936,20 | » 100,00. |

§. 1840.

Das basische phosphorsaure Bleyoxyd erzeugte Berzelius, indem er das neutrale Salz mit wässerigem Ammoniak digerirte, und den wohl ausgewaschenen Rückstand, nachdem er sorgfältig ausgetrocknet worden war, glühete. Es enthält (n. Berzel. n. Ang.)

| | | In 100 Gewichtstheilen. | |
|-------------------------------|---|-------------------------|-----------|
| 2 Aquiv. Phosphorsäure | = | 1784,60 | » 17,58 |
| 3 Aquiv. Bleyoxyd . . . | = | 8367,00 | » 82,42 |
| | | | |
| 1 Aquiv. desselben also . . . | = | 10151,60 | » 100,00. |

§. 1841.

Das phosphorsaure Bleyoxyd ist auch zur Bildung von Doppelsalzen geneigt.

Eines derselben mit salpetersaurem Bleyoxyd

entsteht, wenn man eine Auflösung des phosphorsauren Ammoniaks mit einer Auflösung des salpetersauren Bleyoxydes vermischt, in Gestalt von kleinen krystallinischen Körnern, die in der Hitze Salpetersäure verlieren, und basisches phosphorsaures Bleyoxyd im Rückstande lassen, im kalten Wasser unauflöslich sind, dagegen aber im siedenden Wasser langsam zersetzt werden, und (n. Bischof) enthalten

In 100 Gewichtstheilen.

$$1 \text{ Aquiv. salpeters. Bleyoxyd} = 4139,94 \text{ » } 35,987$$

$$2 \text{ Aquiv. phosphors. Bleyoxyd} = 7364,16 \text{ » } 64,013$$

$$1 \text{ Aquiv. desselben also} = 11504,10 \text{ » } 100,000.$$

Ähnliche Doppelsalze entstehen auch, wenn man statt dem salpetersauren essigsaures Bleyoxyd anwendet, oder Weinasche mit Salpetersäure digerirt (S. 1838 *), die im ersten Falle nebst dem phosphorsauren essigsaures, im letzten hingegen schwefelsaures (aus der Weinasche) Bleyoxyd enthalten.

§. 1842.

13) Bleyoxyd mit schwefliger Säure. Das schwefligsaure Bleyoxyd wird gebildet: a) durch unmittelbare Zusammensetzung, wenn man schweflige Säure auf Bleyoxyd gießt; b) wenn man schwefligsaures Gas durch eine Auflösung des salpetersauren Bleyoxydes streichen läßt, wobey die Salpetersäure ausgeschieden wird. Es erscheint als ein weißes, geschmackloses, und im Wasser unauflösliches Pulver; welches zersetzt wird: a) durch Erhitzung auf der Kohle vor dem Löthrohre, wobey es zuerst, indem es schweflige Säure fahren läßt, in eine gelbe, aus Schwefelbley und schwefelsaurem Bleyoxyd zusammengesetzte Masse übergeht, bey fortgesetzter Erhitzung aber zu metallischem Bley reducirt wird; b) durch Erhitzung in abgeschlossenen Gefäßen, wobey Wasser, schweflige Säure und Schwefel ausgetrieben wird, und schwefelsaures Bleyoxyd

im Rückstande bleibt; c) durch stärkere Säuren, als: Schwefelsäure und Salzsäure, welche das Oxyd binden, und die schweflige Säure austreiben; nicht aber durch Salpetersäure, weil diese selbst zersezt wird, und dasselbe, unter Entbindung von Azotoxydgas, in schwefelsaures Bleyoxyd umwandelt. Die Bestandtheile dieses Salzes sind:

| | n. Verz. ä. U. | n. Verz. n. U. |
|---------------------------------------|----------------|----------------|
| Schweflige S. { ¹ Äquiv. = | 400,00 | » — |
| { ² Äquiv. = | — | » 802,32 |
| Bleyoxyd . . . 1 Äquiv. = | 1398,70 | » 2789,00 |
| <hr/> | | |
| 1 Äquiv. desselben also . = | 1798,70 | » 3591,32. |

In 100 Gewichtstheilen

| | n. Verz. ä. U. | n. Verz. n. U. | n. Thomson. |
|----------------------------|----------------|----------------|-------------|
| Schweflige Säure | 22,24 | » 22,34 | » 25,5 |
| Bleyoxyd | 77,76 | » 77,66 | » 74,5 |
| <hr/> | | | |
| | 100,00 | » 100,00 | » 100,0. |

§. 1843.

14) Bleyoxyd mit Schwefelsäure. Diese beyden Substanzen verbinden sich in drey Verhältnissen mit einander, und geben ein neutrales, ein saures und ein basisches Salz.

Das neutrale schwefelsaure Bleyoxyd (Bleyvitriol) kommt natürlich gebildet vor, und wird auch im Wege der Kunst erzeugt. Ersteres erscheint als natürliches Bleyvitriol in sehr verschieden gestalteten, fettglänzenden, meistens weißen Krystallen von 6,3 spec. Gewicht. Letzteres bildet eine weiße, zerreibliche Masse, und wird erzeugt: a) durch Erhizung der concentrirten Schwefelsäure mit verkleinertem Bley, wobey letzteres durch Zersezung eines Theils der Säure, unter Entweichung von schweflichter Säure oxydirt, und dann mit einem andern Theile verbunden wird; b) durch Zersezung der auslöslichen Bleyoxydsalze mittelst Schwefelsäure, oder im Wege dop-

pelter Wahlverwandtschaft mittelst schwefelsaurer Salze; c) durch Zerlegung der schwefelsauren Salze mittelst Bleyoxyden, die aber immer längere Zeit erfordert; d) durch Behandlung des schwefligsauren Bleyoxydes mit Salpetersäure, wobey ersteres auf Kosten der letztern höher oxydirt, und zugleich Nitroxydgas entbunden wird; e) durch Erhizung des Schwefelbleyes mit Salpetersäure, wobey ersteres auf Kosten der letztern, unter Entweichung von Nitroxydgas zum Salze oxydirt wird. — Am häufigsten erhält man es als Nebenproduct (z. B. bey der Darstellung der conc. Essigsäure aus dem Bleyzucker, bey der Bereitung der essigsauren Thonerde aus Alaun und Bleyzucker, Behufs der Rattundruckereyen und Färbereyen, oder des essigsauren Kupfers aus Bleyzucker und Kupfervitriol, u. s. w.); und nicht selten in so großer Menge; daß man um seine Verwendung verlegen wird. —

Im Wasser ist dieses Salz fast absolut unauflöslich, doch wird es in einem Uberschuß von Schwefelsäure und auch wohl von andern Säuren in geringer Menge aufgelöst, indem es zugleich durch den Verlust von etwas Bleyoxyd (welches an die Säure tritt) in saures Salz umgewandelt wird. Die Bestandtheile desselben sind:

| | | n. Verz. ä. A. | n. Verz. n. A. |
|-------------------------|------------|----------------|----------------|
| Schwefelsäure | 1 Aquiv. = | 500 | — |
| | 2 Aquiv. = | — | 1002,32 |
| Bleyoxyd | 1 Aquiv. = | 1398,7 | 2789,00 |
| 1 Aquiv. desselben also | | = 1898,7 | » 3791,32. |

In 100 Gewichtstheilen

| | n. Verz. ä. A. | Verz. n. A. | Wenzel | Kirvan |
|---------------|----------------|-------------|----------|-----------|
| Schwefelsäure | 26,385 | » 26,44 | » 24,84 | » 23,37 |
| Bleyoxyd | 73,615 | » 73,56 | » 75,16 | » 75,00 |
| Wasser | — | » — | » — | » 1,63 |
| 100,000 | | » 100,00 | » 100,00 | » 100,00. |

| | | | Im natürlichen Salze | |
|----------------|---------|----------|----------------------|-------------|
| | Bucholz | Berthier | Klaproth | Döbereiner. |
| Schwefelsäure | 25 | » 26,01 | » 25,75 | » 25,86 |
| Bleyoxyd . . . | 75 | » 73,99 | » 70,50 | » 74,14 |
| Wasser | — | » — | » 2,25 | » — |
| | 100 | » 100,00 | » 98,50 | » 100,00. |

Es wird zerlegt a) durch sehr heftige Erhizung (in gelinder Hitze ist es unveränderlich), wobey schwefligte Säure und Oxygengas entbunden wird, und wahrscheinlich basisches Salz zurückbleibt; b) durch Digestion mit Alkalien, wobey diese einen Theil der Säure an sich ziehen, und basisches Salz zurücklassen; c) durch Kochen mit Salzsäure, wobey es zum Theil in salzsaures und saures schwefelsaures Bleyoxyd verändert wird, und durch Verdünnung mit Wasser das erstere vom letztern, welches dabey zu Boden fällt, geschieden werden kann (so wie es auch schon durch das Erkalten der Auflösung heraus krystallisirt); d) durch Erhizung mit Kohle, wobey es wie das schwefligtsaure Bleyoxyd zerlegt, und endlich zu metallischem Bley reducirt wird.

Man hat dieses Salz, weil es so oft als Nebenproduct gewonnen wird, wie das Bleyweiß als Mahlerfarbe verwenden wollen, aber es leistet hierin nur wenig, weil es zu körnig ist, und vorzüglich in der Öhlmahlerey zu wenig deckt.

§. 1844.

Das saure schwefelsaure Bleyoxyd wird, wie bereits erwähnt wurde, allemahl erzeugt, wenn das neutrale Salz mit einem Säureüberschuß in Berührung kommt. Am sichersten erhält man es aber, wenn man bey der Darstellung des neutralen Salzes aus Schwefelsäure und metallischem Bley (§. 1843) einen Überschuß der erstern anwendet, durch Auswaschen des Rückstandes und durch Verdampfung desselben; wobey es in sauer schmeckenden, spießigen Krystallen anschießt.

§. 1845.

Das basische schwefelsaure Bleyoxyd erhält man, wenn das neutrale Salz mit einem Alkali, und am besten mit Ammoniak digerirt wird; wobey dieses einen Theil der Säure an sich ziehet, und das basische Salz als ein weißes Pulver im Rückstande läßt.

§. 1846.

15) Bleyoxyd mit Selenensäure. Das selenensaure Bleyoxyd erhält man am reinsten durch Zersetzung des salzsauren Bleyoxydes mittelst einem selenensauren Alkali im Wege doppelter Wahlverwandtschaft. (Auch zersetzt die Selenensäure das salzsaure und salpetersaure Bleyoxyd, doch scheinen hierbey Doppelsalze gebildet zu werden, was Berzelius vorzüglich im letzten Falle wahrnahm.) Es erscheint in Gestalt eines schweren weißen Niederschlags, welcher von überflüssiger Säure nicht aufgelöst wird. In heftigem Feuer schmilzt es, wie salzsaures Bleyoxyd, zu einer gelblichen durchsichtigen Masse, die während dem Erkalten undurchsichtig weiß und krystallinisch stocket. Erhitzt man es aber bis zum Weißglühen, so kommt es ins Kochen, es sublimirt sich ein Theil der Säure, und basisches Salz bleibt im Rückstande, welches nach dem Erkalten halbdurchsichtig erscheint, und einen grobkrySTALLINISCHEN Bruch zeigt. Die Bestandtheile sind nach Berzelius (n. Ang.)

In 100 Gewichtstheilen.

| | | | | |
|-----------------------------|---|---------|---|---------|
| 2 Aquib. Selenensäure . . | = | 1391,82 | » | 33,29 |
| 1 Aquiv. Bleyoxyd . . | = | 2789,00 | » | 66,71 |
| <hr/> | | | | |
| 1 Aquiv. desselben also . . | = | 4180,82 | » | 100,00. |

Es wird, obwohl sehr langsam, von der concentrirten Schwefelsäure zersetzt. Ammoniak wirkt nicht darauf.

§. 1847.

16) Bleyoxyd mit Kaliumoxyd. Das Doppeloxyd aus beiden, oder das sogenannte bleyensaure Kaliumoxyd ent-

stehet: a) wenn man die Mennige, oder viel besser die Bleyglätte mit ätzender Kaliumoxydlauge behandelt, wobey 1 Th. des erstern : 1 Th. des letztern (im Zustande des Hydrates gewogen) erfordert, und damit eine honiggelbe, nicht krystallisirbare Auflösung bildet; b) wenn man carbonsaures Bleyoxyd mit Kaliumoxydlauge kochet, wobey man eine farbenlose Auflösung erhält, welche beym Erkalten kleine, silberweiße, schuppige Krystalle absetzet, (die am Lichte grau werden. Wird die Flüssigkeit aber abgedampft, so bleibt eine bräunlichrothe, glänzende Masse zurück, welche sich im Wasser bis auf einen kleinen, noch nicht näher untersuchten Rest von scharlachrothen Schuppen wieder auflöset. — Die Auflösung dieser Verbindung wird zerlegt: aa) durch Säuren unter Niederschlagung des Bleyoxydes; bb) durch ein darein gesetztes Stäbchen von Zink oder Phosphor, welche, indem sie selbst oxydirt und vom Kaliumoxyd aufgelöst werden, das Bley metallisch fällen.

§. 1848.

17) Bleyoxyd mit Natriumoxyd. Die Verbindung aus beyden, das sogenannte bleyssäure Natriumoxyd, wird wie die gleiche Verbindung des Kaliumoxydes (§. 1847) erzeugt, nur mit dem Unterschiede, daß 13 Th. Natriumoxydhydrat gegen 1 Th. des Bleyoxydes erforderlich sind. Diese Verbindung verhält sich übrigens wie jene (§. 1847).

§. 1849.

18) Bleyoxyd mit Baryumoxyd. Die Verbindung aus beyden, das bleyssäure Baryumoxyd (bleyssaures Baryt) wird erzeugt, wenn man Barytwasser mit Bleyglätte kochen läßt, wobey letztere zu einer sehr dunkelgelben Flüssigkeit aufgelöst wird, die jedoch beym Verdünsten wieder in ihre beyden Bestandtheile zerfällt.

§. 1850.

19) Bleyoxyd mit Calciumoxyd. Die Verbindung aus beyden, das sogenannte bleyfaure Calciumoxyd (bleyfaurer Kalk), erhält man, wenn Kalkwasser mit Bleyglätte (oder auch Mennige) anhaltend gekocht, und die Auflösung in einer Retorte verdunstet wird, in kleinen, durchsichtigen, spießigen Krystallen, welche prismatische Farben spielen, einen ätzenden Geschmack besitzen, und im Wasser so wenig auflöslich sind als das Calciumoxyd. Sie wird zersezt: a) durch Schwefel- und Salzsäure, welche das Bleyoxyd binden; b) durch einige thierische Substanzen, als Wolle, Haare, Nägel, Horn (nicht aber die Haut, Seide und Engelb), welche davon eine schwarze oder mehr weniger braune Farbe annehmen. — Auf diese Eigenschaft gründet sich auch die Anwendung dieser Verbindung zum Schwarz- oder Braunfärben der Haare, und zum Weizen des Horns bey den Kammmachern, welche dadurch schwarze Flecken auf dem Horn hervorbringen, um es der Schildkröte ähnlich zu machen.

§. 1851.

20) Bleyoxyd mit Siliciumoxyd. Die Verbindung aus beyden hat man zwar bisher für sich allein nicht angewendet, aber desto häufiger kommt sie in jenen höheren Zusammensetzungen vor, die unter dem Nahmen der achromatischen Gläser, oder des Flintglases, und der Glasuren (B. III. §. 1441 u. 1452) vorkommen. Diese bestehen nämlich immer aus Siliciumoxyd, Kaliumoxyd oder Natriumoxyd, und Bleyoxyd, welches letztere denselben die größere Schmelzbarkeit (aus welcher die Reinheit folgt), ein stärkeres Brechungsvermögen für das Licht, und ein bedeutend großes spec. Gewicht ertheilt, aber im Übermaß angewendet, auch leicht eine gelbe Färbung veranlasset. In letzterer Art fin-

den wir diese Verbindung vorzüglich in den verschiedenen Glasuren der Thonwaare (B. III. S. 1452) vor.

Das Verhältniß der Bestandtheile in der gesättigten Verbindung aus Bleyoxyd und Siliciumoxyd ist nach Berzelius (n. Ang.)

| | | In 100 Gewichtstheilen. | |
|---------------------------|---|-------------------------|-----------|
| 2 Äquiv. Siliciumoxyd . | = | 1192,84 | » 12,48 |
| 3 Äquiv. Bleyoxyd . . . | = | 8367,00 | » 87,52 |
| 1 Äquiv. desselben also . | = | 9559,84 | » 100,00. |

Doch kann man mit Grund voraussetzen, daß diese Verbindung in fast allen Fällen nicht rein vorkomme, sondern meistens mit einem Ueberschuß des einen oder andern Bestandtheils in den Gläsern enthalten sey.

§. 1852.

21) Bleyoxyd mit arsenigter Säure. Diese beyden Substanzen verbinden sich in zwey Verhältnissen mit einander, und geben ein neutrales und ein basisches Salz.

Das neutrale arsenigtsaure Bleyoxyd wird erzeugt: a) am besten, wenn man eine Auflösung des neutralen salpetersauren Bleyoxydes im Wege der doppelten Wahlverwandtschaft durch eine Auflösung des neutralen arsenigtsauren Kaliumoxydes, unter Mitwirkung der Hitze zerlegt; oder auch, obwohl minder sicher, b) wenn man auf gleiche Weise neutrales salpetersaures Bleyoxyd mit neutralem arsenigtsauren Kaliumoxyd zerlegt. Es sondert sich dabey als ein schweres, weißes Pulver aus, welches gewaschen und getrocknet sich dadurch auszeichnet, daß es beym Reiben viel elektrischer wird als der Schwefel. In starker Hitze schmilzt es zum durchsichtigen gelblichen Glase.

Das basische arsenigtsaure Bleyoxyd erhielt Berzelius, als er eine Auflösung des basischen essigsauren Bleyoxydes durch arsenigtsaures Ammo-

niak mit der Vorsicht präcipitirte, daß nicht alles Bleyoxyd niedergeschlagen wurde.

Die Bestandtheile dieser beyden Salze sind:

| | | Im neutralen Salze | |
|-----------------------------|------------------|--------------------|-------------|
| | | n. Verz. n. A. | n. Bischof. |
| Arsenigte Säure | 2 Aquiv. = | 2481,54 | » 2480,44 |
| Bleyoxyd | . . . 1 Aquiv. = | 2789,00 | » 2789,00 |
| 1 Aquiv. desselben also . = | | 5270,54 | » 5269,44. |

| | | Im basischen Salze | |
|-----------------------------|------------------|--------------------|-------------|
| | | n. Verz. n. A. | n. Bischof. |
| Arsenigte Säure | 1 Aquiv. = | 1240,77 | » 1240,22 |
| Bleyoxyd | . . . 1 Aquiv. = | 2789,00 | » 2789,00 |
| 1 Aquiv. desselben also . = | | 4029,77 | » 4029,22. |

In 100 Gewichtstheilen:

| | Im neutralen Salze | | Im basischen Salze | |
|------------------|--------------------|-------------|--------------------|-------------|
| | n. Verz. n. A. | n. Bischof. | n. Verz. n. A. | n. Bischof. |
| Arsenigte S. . . | 47,03 | » 47,072 | » 30,79 | » 30,781 |
| Bleyoxyd . . . | 52,97 | » 52,928 | » 69,21 | » 69,219 |
| 100,00 | | » 100,000 | » 100,00 | » 100,000. |

S. 1853.

22) Bleyoxyd mit Arseniksäure. Mit der Arseniksäure verbindet sich das Bleyoxyd in zwey Verhältnissen, und gibt ein neutrales und ein basisches Salz.

Das neutrale arseniksaure Bleyoxyd kommt in mehreren Bleyerzen natürlich vor, und wird auch durch die Kunst erzeugt. Im letztern Wege erhält man es, wenn man salpeter-, salz- oder essigsaures Bleyoxyd durch Arseniksäure, oder noch besser im Wege doppelter Wahlverwandtschaft durch arseniksaure Alkalien zerlegt, als ein weißes Pulver, welches im Wasser unauflöslich ist, in der Hitze schmilzt, und durch Erhitzung mit Kohle dergestalt zerlegt wird, daß beyde Metalle reducirt

werden, und während sich das Arsenik verflüchtigt, metallisches Bley im Rückstande bleibt.

Das basische arseniksaure Bleyoxyd wird, nach Berzelius, erzeugt, wenn man das neutrale Salz mit Ammoniak digerirt, woben letzteres dem erstern etwas Säure entziehet, und das basische Salz als ein weißes Pulver zurückläßt.

Diese beyden Salze enthalten:

| | | Das neutrale | |
|-----------------------------|------------|----------------|-------------|
| | | n. Berz. n. A. | n. Bischof. |
| Arsenikssäure . . . | 1 Aquiv. = | 1440,77 | » 1440,22 |
| Bleyoxyd . . . | 1 Aquiv. = | 2789,00 | » 2789,00 |
| 1 Aquiv. desselben also . = | | 4229,77 | » 4229,22. |
| | | Das basische | |
| | | n. Berz. n. A. | n. Bischof. |
| Arsenikssäure . . . | 2 Aquiv. = | 2881,54 | » 2880,44 |
| Bleyoxyd . . . | 3 Aquiv. = | 8367,00 | » 8367,00 |
| 1 Aquiv. desselben also . = | | 11248,54 | » 11247,44. |

In 100 Gewichtstheilen:

| | Des neutralen Salzes | | Des basischen Salzes | | |
|---------------------|----------------------|-------------|----------------------|-------------|------------|
| | n. Berz. n. A. | n. Bischof. | n. Berz. n. A. | n. Bischof. | |
| Arsenikssäure . . . | 34,06 | » 34,054 | » 25,62 | » 25,610 | |
| Bleyoxyd . . . | 65,94 | » 65,946 | » 74,38 | » 74,390 | |
| | | 100,00 | » 100,000 | » 100,00 | » 100,000. |

§. 1854.

2) Bleyoxyd mit antimonigter Säure. Das antimonigtsaure Bleyoxyd fällt als ein weißer, fast unauflöslicher Niederschlag zu Boden, wenn man salpetersaures Bleyoxyd durch antimonigtsaures Kaliumoxyd im Wege doppelter Wahlverwandschaft zersetzt.

Das antimonigtsaure Bleyoxyd scheint auch höhere Zusammensetzungen eingehen zu können, wie uns die Darstellung jener Mischung zeigt, die unter dem Nahmen Ne a-

pelgelb als Mahlerfarbe verwendet wird. Man erhält diese: a) wenn man 12 Th. Schieferweiß, 3 Th. antimonigte Säure, 1 Th. Alaun und 1 Th. Salmiak miteinander gemischt mäßig im hessischen Ziegel glühet; oder b) 4 Th. Bleyweiß, 3 Th. antimonigte Säure, und 2 Th. Salmiak in einer irdenen Retorte so lange bey allmählich verstärktem Feuer glühet, bis das Ammoniak (welches man auffangen kann) entwichen ist, und (gewöhnlich nach 2—3 Stunden) eine herausgenommene Probe die verlangte schön gelbe Farbe zeigt. Sie besteht wahrscheinlich aus bas. salzsaurem Bleyoxyd (§. 1828) und antimonigtfaurem Bleyoxyd, und enthält nach a) bereitet ohne Zweifel auch etwas Aluminiumoxyd und Kaliumoxyd, und ist also weniger richtig sonst auch als eine Mischung aus salzsaurem Bleyoxyd mit salzsaurem Antimonoxyd (B. I. S. 417) angesehen worden.

§. 1855.

24) Bleyoxyd mit Antimonsäure. Das antimonsaure Bleyoxyd wird erzeugt, wenn man antimonsaures Kaliumoxyd mit salpetersaurem Bleyoxyd im Wege doppelter Wahlverwandtschaft zersetzt, und scheidet sich als ein käsiger, weißer Niederschlag aus, welcher im Wasser vollkommen unauflöslich ist, in der Hitze ohne zu schmelzen das Hydratwasser verliert, und eine gelbliche Farbe annimmt. Von der Salpetersäure wird es nur unvollständig zersetzt. Auf der Kohle vor dem Löthrohre behandelt wird es reducirt, und unter schwacher Berpuffung in eine Legirung aus metallischem Bley und Antimon umgewandelt. Nach Berzelius (n. Ang.) gibt es zwey Verbindungen dieser Art, die folgendermaßen zusammengesetzt sind:

| | In der ersten | | In der zweiten |
|-------------------------|--------------------|------------|----------------|
| Antimonfäure | 2 Aquiv. = 4225,80 | 4 Aquiv. = | 8451,60 |
| Bleyoxyd | 1 Aquiv. = 2789,00 | 1 Aquiv. = | 2789,00 |
| 1 Aquiv. desselben also | = 7014,80. | | = 11240,60. |

In 100 Gewichtstheilen :

| | In der ersten | | In der zweiten |
|--------------|---------------|---|----------------|
| Antimonfäure | . 59,96 | » | 75,19 |
| Bleyoxyd | . 40,04 | » | 24,81 |
| | 100,00 | » | 100,00. |

§. 1856.

25) Bleyoxyd mit Zinnoryd. Eine Verbindung aus beyden, die man vielleicht bleyfäures Zinnoryd oder zinnfäures Bleyoxyd nennen könnte, erhält man, wenn eine Legirung aus Bley und Zinn so lange an der Atmosphäre gelinde erhitzt wird, bis die Oxydation zum graulich oder gelblich weißen Pulver erfolgt. Bey heftiger Erhitzung schmilzt dieses Pulver zum weißen, undurchsichtigen Glase, welches mit mehr oder weniger andern Zusätzen die Schmelzgläser und Glasuren (B. III. S. 575—576) liefert.

§. 1857.

26) Bleyoxyd mit Telluroxyd. Die Verbindung aus beyden, das tellursäure Bleyoxyd, wird im Wege doppelter Wahlverwandtschaft erzeugt, wenn man tellursäures Kaliumoxyd durch neutrales essigsäures Bleyoxyd zerlegt. Es erscheint als ein weißes, im Wasser unauflösliches Pulver, welches in der Hitze sein Hydratwasser verliert, und eine gelbliche Farbe annimmt, in verstärktem Feuer wie salzsäures Bleyoxyd zur halbdurchsichtigen Masse schmilzt, und nachstehende Zusammensetzung hat:

| | n. Berg. n. A. | n. Bischof |
|--------------------------|----------------|------------|
| Telluroxyd } 2 Aquiv. = | 2012,90 » | — |
| } 4 Aquiv. = | — » | 2026,00 |
| Bleyoxyd . 1 Aquiv. = | 2789,00 » | 2789,00 |
| <hr/> | | |
| 1 Aquiv. desselb. also = | 4801,90 » | 4815,00. |

In 100 Gewichtstheilen :

| | n. Bergel. n. A. | n. Bischof |
|----------------------|------------------|------------|
| Telluroxyd | 41,92 » | 42,077 |
| Bleyoxyd | 58,08 » | 57,923 |
| <hr/> | | |
| | 100,00 » | 100,000. |

§. 1858.

27) Bleyoxyd mit Osmiumsäure. Das osmiumsaure Bleyoxyd wird im Wege doppelter Wahlverwandtschaft erzeugt, wenn man die Auflösung eines Bleyoxydsalzes durch osmiumsaures Calciumoxyd zersetzt, wobei es in Gestalt eines gelblichbraunen Niederschlages ausgeschieden wird.

§. 1859.

28) Bleyoxyd mit Chromsäure. Die Chromsäure und das Bleyoxyd verbinden sich nach verschiedenen Verhältnissen mit einander, und geben allem Anscheine nach ein neutrales, ein saures und ein basisches Salz.

Das neutrale chromsaure Bleyoxyd findet sich von der Natur gebildet im rothen Bleyspath vor, und wird auch im Wege der Kunst erzeugt, wenn man eine etwas Säureüberschuß enthaltende Auflösung des salzsauren oder salpetersauren Bleyoxydes durch völlig neutrales chromsaures Kaliumoxyd im Wege doppelter Wahlverwandtschaft zersetzt, und den wohl gewaschenen Niederschlag sogleich der Einwirkung der Luft überläßt (damit die zur Darstellung einer schönen Farbe nothwendige vollständige Oxydation der Chromsäure begünstiget werde).

— Das natürliche Salz, d. i. der rothe Bleyspath, erscheint in gelblichrothen, demantglänzenden, vierseitigen Prismen von 5,75—6,026 spec. Gew., und gibt, wenn es zerrieben wird, ein pomeranzenfarbened Pulver. Das künstlich bereitete ist diesem Pulver an Farbe und in den übrigen Eigenschaften gleich.

Das saure chromsaure Bleyoxyd erhält man auf dieselbe Art, wenn man an die Stelle des neutralen saures chromsaures Kaliumoxyd verwendet, als einen dunkelzitrongelben Niederschlag.

Das basische chromsaure Bleyoxyd endlich wird gebildet, wenn man salz- oder salpetersaures Bleyoxyd durch basisches chromsaures Kaliumoxyd zersetzt, wobey es in Gestalt eines gelblichrothen oder auch dunkelrothen Niederschlages ausgeschieden wird. — Vorzüglich schön, und zwar carmoisinroth erhält man diesen Niederschlag, wenn man, nach Dulong, eine Auflösung des vollkommen neutralen chromsauren Kaliumoxydes auf eine reichliche Menge carbonsaures Bleyoxyd gießt, wobey schon in gemeiner Temperatur die Zerlegung erfolgt, und gelbes chromsaures Bleyoxyd entsteht, welches aber, wenn man zugleich Siedhize und ein Uebermaß von chromsaurem Kaliumoxyd anwendet, sehr bald in carmoisinrothes basisches chromsaures Bleyoxyd umgewandelt wird.

Die Bestandtheile des neutralen Salzes werden folgendermaßen angezeigt:

| | | n. Berg. n. A. | n. Bischof |
|------------|---------------------------|----------------|------------|
| Chromsäure | 1 Äquiv. = | 1303,64 | — |
| | 3 Äquiv. = | — | 1299,99 |
| Bleyoxyd | 1 Äquiv. = | 2789,00 | 2789,00 |
| | 1 Äquiv. desselben also = | 4092,64 | 4088,99. |

In 100 Gewichtstheilen :

| | Des natürlichen Salzes | | Des künstlichen Salzes | |
|--------------|------------------------|---------------|------------------------|-------------|
| | n. Berzel. | n. Bauquelin. | n. Berz. n. U. | n. Bischof. |
| Chromsäure . | 31,5 | » 36,04 | » 31,85 | » 31,792 |
| Bleyoxyd . | 68,5 | » 63,96 | » 68,15 | » 68,208 |
| | 100,0 | » 100,00 | » 100,00 | » 100,000. |

Das basische Salz enthält wahrscheinlich zweymahl so viel Bleyoxyd als das neutrale.

Alle diese Verbindungen sind im Wasser vollkommen unauflöslich, und werden zersetzt: aa) durch Kochen mit carbonsauren Alkalien, wobey chromsaure Alkalien und carbonsaures Bleyoxyd die Resultate sind; bb) durch Salpeter-, Salz- und Schwefelsäure, welche das Bleyoxyd binden, und die Chromsäure ausscheiden.

Diese Präparate haben unter dem Nahmen Chromgelb in der Mahlerey ihre Anwendung gefunden. Auch hat man das chromsaure Bleyoxyd in der neueren Zeit in der Färbekunst anzuwenden versucht, indem man verschiedene Stoffe mit essigsaurem Bleyoxyd anbeizte, und dann durch eine Auflösung des chromsauren Kaliumoxydes zog. Allein diese Färbung konnte, obgleich sie sehr schön ausfiel, schon darum keine Anwendung finden, weil sie durch das Natriumoxyd eben sowohl als durch die Salzsäure vollkommen zerstört wurde.

§. 1860.

29) Bleyoxyd mit Scheelsäure. Das scheelsaure Bleyoxyd kommt natürlich in einem von Sack zu Zinnvalde in Böhmen entdeckten Erze vor, und wird auch durch die Kunst erzeugt, wenn man salpetersaures Bleyoxyd durch scheelsaures Ammoniak zersetzt. Es fällt dabey im Wege doppelter Wahlverwandtschaft als ein gelber Niederschlag zu Boden, welcher nach Berzelius (n. Ang.) enthält:

| | | In 100 Gewichtstheilen. |
|---|--------------------------|-------------------------|
| 2 | Aquiv. Scheelsäure . . . | = 3015,38 » 51,95 |
| 1 | Aquiv. Bleyoxyd . . . | = 2789,00 » 48,05 |
| 1 | Aquiv. desselben also = | 5804,38 » 100,00. |

Nach eben demselben existirt auch ein saures Salz von nachstehender Zusammensetzung:

| | | In 100 Gewichtstheilen. |
|---|--------------------------|-------------------------|
| 4 | Aquiv. Scheelsäure . . . | = 6030,76 » 68,38 |
| 1 | Aquiv. Bleyoxyd . . . | = 2789,00 » 31,62 |
| 1 | Aquiv. desselben also = | 8819,76 » 100,00. |

§. 1861.

20) Bleyoxyd mit molybdäniger Säure. Eine Verbindung aus beyden, oder das molybdänigsaure Bleyoxyd entsteht, wenn man verkleinertes Bley mit wässeriger Molybdänsäure und einem kleinen Zusatz von Salzsäure in Berührung bringet, und der Ruhe überläßt; wobey sich in der Mischung ein schön blaues Pulver bildet, indem die Molybdänsäure zu molybdäniger Säure desoxydirt, und zugleich das Bley oxydirt wird.

§. 1862.

21) Bleyoxyd mit Molybdänsäure. Das molybdänisaure Bleyoxyd kommt natürlich vor, und wird auch künstlich bereitet. Das erstere finden wir im Gelbbleyerze in vier bis achtfseitigen Tafeln oder Oktaedern krystallisirt, welche meistens wachsgelb von Farbe sind, doch aber auch ins röthliche und weißgraue variiren, und ein spec. Gewicht = 5,692 besitzen. Das künstliche Salz wird gebildet, wenn man eine wässerige Auflösung des neutralen salpetersauren Bleyoxydes durch ein Uebermaß von vollkommen neutralem molybdänisauren Ammoniak (das vollkommen neutr. molybdäns. Ammoniak erhielt Berzelius zu diesem Versuche durch Krystallisation aus einer mit

Bleyoxyd mit Carbonazot im Max. des Carb. 319

Ammoniak übersehten Mutterlauge, (S. 1802) zerseht, wobey es als ein weißes, im Wasser unauslöslisches Pulver niedergeschlagen wird. Es enthält

| | | n. Verz. ä. U. | n. Verz. n. U. |
|---------------------------|------------|----------------|----------------|
| Molybdänsäure | 1 Aquiv. = | 450,78 | » — |
| | 2 Aquiv. = | — | » 1793,60 |
| Bleyoxyd, . . . | 1 Aquiv. = | 1398,70 | » 2789,00 |
| <hr/> | | | |
| 1 Aquiv. desselben also . | = | 1849,48 | » 4582,60. |

In 100 Gewichtstheilen:

| | Im künstlichen Salze | | Im natürlichen Salze | |
|-----------------|----------------------|----------------|----------------------|--------------|
| | n. Verz. ä. U. | n. Verz. n. U. | n. Klaproth. | n. Hatchett. |
| Molybdänsäure . | 25 | » 39,14 | » 35,25 | » 38 |
| Bleyoxyd . . . | 75 | » 60,86 | » 64,42 | » 58 |
| Eisenoxyd . . . | — | » — | » — | » 3 |
| <hr/> | | | | |
| | 100 | » 100,00 | » 99,67 | » 99. |

Zerseht wird es durch Salzsäure, welche dasselbe in salzsaures Bleyoxyd und salzsaures Molybdänorydul (S. 1784) umwandelt, indem sie sich mit beyden Bestandtheilen einzeln verbindet.

§. 1863.

32) Bleyoxyd mit Ammoniak. Die Verbindung aus beyden, oder das bley saure Ammoniak wird erzeugt, wenn man fein gepulverte Bleyglätte mit reinem oder carbonsaurem Ammoniak digerirt; wobey eine dunkelgelbe, nicht krySTALLIRBARE Auflösung entsteht, die durch Säuren unter Ausscheidung des Bleyoxydes zersehtbar ist.

§. 1864.

33) Bleyoxyd mit Carbonazot im Max. des Carbons. Das Carbonazot-Eisenoxydul-Kaliumoxyd (blaus. Eisenkali) bewirkt in den Auflösungen der Bleyoxydsalze einen gelblich weißen Niederschlag, welcher im Wasser unauflösllich ist. Wird aber das erstere im Uebermaß hinzuge-

gossen, so löset sich der Niederschlag bald wieder auf, und bildet eine bräunliche Flüssigkeit. Noch ist es jedoch näher zu untersuchen, ob in einem dieser beyden Fälle die reine Verbindung des Bleyoxydes mit dem Carbonazot (blausaures Bleyoxyd), und nicht etwa ein zugleich auch Eisenoxydul enthaltendes Doppelsalz (blausaures Eisenoxydul-Bleyoxyd) entsteht. — Was von Doppelsalzen solcher Art (B. I. S. 428) bekannt ist, wird gehörigen Orts noch vorkommen. Das reine Carbonazot-Bleyoxyd (blaus. Bleyoxyd) würde nach Berzelius (n. Ang.) enthalten:

| | |
|--|-------|
| Bleyoxyd | 80,42 |
| Carbonazothhydrat (oder Blausäure) | 19,58 |

100,00.

§. 1865.

34) Bleyoxyd mit Carbonazot im Min. des Carbons. Die Verbindung aus beyden ist zwar isolirt noch nicht dargestellt worden, sie kommt jedoch in höhern Zusammensetzungen (B. II. S. 708) vor.

Eine derselben mit dem carbonsauren Bleyoxyd oder das carbonsaure Carbonazot-Bleyoxyd (vorhin Cyan-Bleyoxyd, B. I. S. 404) entsteht, wenn man das gasförmige carbonsaure Carbonazot im Min. des Carbons (B. II. S. 710) mit Bleyoxyd in Berührung bringet, wobey ersteres zwar langsam, aber in bedeutender Menge absorbirt, und so die höhere Zusammensetzung aus carbonsaurem Bleyoxyd und Carbonazotbleyoxyd gebildet wird. Einer andern Verbindung solcher Art wird im nächsten §. gedacht werden.

§. 1866.

35) Bleyoxyd mit Schwefelhydrogen. Eine directe Verbindung des Bleyoxydes mit dem Schwefelhydrogen hat man zwar isolirt noch nicht darstellen können: denn allemahl, wenn

Schwefelhydrogen oder eine auflösliche Schwefelhydrogen-Verbindung mit Bleyoxydsalzen in Berührung kommt, entsteht ein dunkelbrauner, beynahe schwarzer Niederschlag, welcher durch die gegenseitige Zerlegung gebildetes Schwefelbley ist; allein das Daseyn einer solchen Verbindung in höheren Zusammensetzungen läßt sich dennoch nicht bestreiten.

Eine solche Zusammensetzung aus Schwefelhydrogenbleyoxyd und Carbonazotbleyoxyd (S. 1866), d. i. anthrazothionsaures (schwefelblausaures) Bleyoxyd entsteht, wenn man anthrazothionsaures Kaliumoxyd im Wege doppelter Wahlverwandtschaft durch Bleyoxydsalze zerlegt. Dasselbe krystallisirt in stumpfwinkligen Rhomben, und ist auflöslich im Wasser.

§. 1867.

36) Fernere Verbindungen des Bleyoxydes. Es vereinigt sich mit vielen andern, gleich hoch zusammengesetzten Körpern zu Verbindungen (B. I. S. 403), deren in der Folge gehörigen Orts insbesondere noch erwähnt werden soll.

§. 1868.

c) Das Bleyhyperoxydul (Bleytritornd, rothes Bleyoxyd, Mennige), oder das dritte bekannte Oxyd des Bleies wird durch höhere Oxidation des gelben Bleyoxydes dargestellt. — Im Großen bereitet man dasselbe in den sogenannten Mennigbrennerereyen; und das Verfahren, welches dabey befolget wird, beruhet, mit nicht sehr wesentlichen Abänderungen, immer darauf, daß man das gelbe Bleyoxyd (oder Massicot) auf einem flachen Herde, oder in Thoncyllindern (die an beyden Enden offen, und bis zu $\frac{1}{3}$ ihres Inhaltes mit Massicot gefüllt sind, und in einem gemeinschaftlichen Ofen liegen) so lange bis zum kirschrothen Glühen erhitzt, als die verlangte Farbe noch nicht erschienen ist. Man erkennt dieses, indem man von Zeit

zu Zeit eine kleine Probe heraus nimmt, um nach dem Erkalten die Farbe wahrnehmen zu können, und wirft das Präparat, sobald diese gehörig nuanzirt ist, in reines Wasser, worauf es gemahlen, geschlämmt und getrocknet wird ¹⁾).

Das Bleyhyperoxydul erscheint als ein schönes, feurig gelbrothes Pulver, welches bey mäßiger Erhizung zuerst lebhafter roth, dann aber violett wird, beym Erkalten jedoch wieder seine vorige Farbe annimmt. An der Luft ist es ziemlich beständig, nicht aber am Lichte, unter dessen Einwirkung dasselbe, selbst in gläsernen Gefäßen, sehr bald eine braune Farbe annimmt. (Eine Erscheinung, die um so merkwürdiger ist, als das branne Bleyoxyd unter günstigen, aber noch nicht genugsam untersuchten Umständen auch wiederum durch das Licht in rothes Bleyoxyd umgewandelt wird.) Es wird ferner zersezt: a) durch Erhizung, wobey Oxygen gas entweicht, und nach Verhältniß der Temperatur entweder gelbes Bleyoxyd in Pulverform, oder wenn eine theilweise Schmelzung bewirkt wird, Bleyglätte im Rückstande bleibt; b) durch Kohle und andere breunbare Körper, wie das Bleyoxyd (S. 1826); c) durch Salpetersäure, wobey dasselbe zum Theil auf Bleyoxyd desoxydirt, und mit der Säure zum salpetersauren Bleyoxyde verbunden wird, während sich das überflüssig gewordene Oxygen auf den Rest des Bleyoxydes concentrirt, und dasselbe auf Bleyhyperoxyd oxydirt; d) durch Salzsäure, welche in ge-

1) Journal für Chemie und Physik, B. I. S. 177; B. III. S. 450; B. IV. S. 227. — Jars, sur le procédé des Anglois pour convertir le plomb en Minium, in den Mém. de l'Acad. de Paris, 1770. Ed. in 8. Part. I. p. 369. — Jars metallurgische Reisen, B. IV. S. 984. — J. F. Feubers Versuch einer Oxytographie von Derbyshire. Mettau, 1776. — C. W. Rose, Abhandlung vom Mennigbrennen. Nürnberg. 1779. — Chimie appliquée aux Arts, par M. I. A. Chaptal, Tom. III. a. 389, — Demachy's Laborant im Großen, B. II.

tinger Menge angewendet eben so die Bildung von salzsaurem Bleyoxyd und Bleyhyperoxyd veranlaßet, im Übermaß angewendet aber, wenn nämlich mehr Salzsäure vorhanden ist als das Bleyoxyd sättigen kann, salzsaures Bleyoxyd und oxydirte Salzsäure gibt.

Dieses Oxyd wird außer einigen Anwendungen für medicinische Zwecke, vorzüglich zur Darstellung der Glasflüsse und als Mahlerfarbe gebraucht. Bey der Erzeugung der Glasflüsse (B. III. S. 571 u. 568) ist es wesentlich nothwendig, daß es frey vom Zinnoxyde sey, weil dieses die Gläser milchig machet, und mithin der Durchsichtigkeit schadet. Für die Absichten des Mahlers wird eine feinere Art desselben unter dem Nahmen Pariserroth verkauft, und vorzüglich zur Feuermahlerey verwendet: doch hält man ihre Bereitung geheim, und nur vermuthungsweise kann man schließen, daß sie aus Bleyweiß bereitet werde; weil die Erfahrung gelehrt hat, daß gutes Bleyweiß durch schwaches Glühen zuerst seine Carbonsäure verliert, dann aber gelb, und endlich schöner roth wird als jede aus metallischem Bley geradezu erzeugte Mennige. — Die käufliche Mennige findet man zuweilen mit Röthel oder Ziegelmehl u. d. gl., durch Eisenoxyd rothgefärbten, Erdarthen verfälscht; aber man erkennet diese Verfälschungen leicht schon auf trockenem Wege, und zwar: wenn man verdächtige Mennige auf der Kohle vor dem Löthrohre behandelt, wobey das reine Oxyd ganz zu metallischem Bley reducirt wird, und also jeder nicht metallischer Rückstand auf fremde Beymischungen deutet; oder, wenn man eine geringe Quantität des zu untersuchenden Oxydes in einem kleinen Glasfölbchen erhitzt, wobey sie unter Entbindung von Oxygen gas gleichförmig gelb werden muß.

Das Bleyhyperoxydul gehet mit andern gleich hoch zusammengesetzten Körpern in der Regel keine energischen Verbindungen ein, sondern wird bey der Einwirkung der

selben immer zuerst in das gelbe Oxyd reducirt, und als solches gebunden, während das ausgeschiedene Oxygen entweicht. Doch scheinen in dieser Hinsicht einige organische Substanzen eine Ausnahme zu machen (s. unter Zucker, B. V.).

§. 186g.

d) Das Bleyhyperoxyd (Bleyperoxyd, braunes Bleyoxyd, flosfarbenes Bleyoxyd) wird gebildet: a) wenn man Bleyhyperoxydul mit Salpetersäure (von 1,260 spec. Gew.) übergießet, wobey 0,85 des erstern auf Bleyoxyd desoxydirt, und mit der Säure zu salpetersaurem Bleyoxyd verbunden und aufgelöst werden, während das hierdurch überschüssig gewordene Oxygen auf den Rest des Bleyoxydes concentrirt wird, welcher dann als Hyperoxyd in Gestalt eines flosfarbenen, glänzenden Pulvers zurückbleibt, und auszuwaschen und zu trocknen ist; oder besser und ausgiebiger b), wenn man, nach Wauquelin, Bleyhyperoxydul mit Wasser anrühret, und so lange oxydirt salzsaures Gas in dieß Gemenge streichen läßt, bis eine vollkommene Auflösung erfolgt ist, aus welcher man hierauf das braune Oxyd durch hinzugefügtes Kaliumoxyd fället, u. s. w.; c) durch Einwirkung von wenig Salzsäure auf das Hyperoxydul (§. 1868); und endlich d) durch Erhitzung des Bleyhyperoxyduls mit dem Bley nahe verwandten metallischen Substanzen, die in der Hitze einen Theil des Bleyoxydes zu metallischem Bley reduciren und binden, wodurch das überschüssige Oxygen auf den Rest concentrirt wird (wie dieses schon die Erfahrung, daß Mennige im Platintiegel geschmolzen, eine Legirung aus Bley und Platin, und Hyperoxyd erzeugt, beweisen kann).

Das Bleyhyperoxyd erscheint als ein glänzendes, flosbraunes Pulver, welches im Wasser unauslöslich ist, und nur durch schwache Verwandtschaft besteht. Es wird zerlegt: a) schon durch die Einwirkung des Lichtes, wodurch

unter günstigen Umständen Oxygengas entbunden wird, während rothes Bleyhyperoxydul zurückbleibt; b) durch Erhitzung, woben Oxygengas entweicht, und gelbes Bleyoxyd entweder in Pulverform, oder wenn die Hitze größer war, halbverglastes Oxyd, d. i. Bleyglätte im Rückstande bleibt; c) durch Kohle und andere brennbare Körper, und durch Säuren, wie das vorhin beschriebene Hyperoxydul (S. 1868). — Mit Schwefel erfolgt schon während dem Zusammenreiben freiwillige Entzündung, und übergießet man ein Gemenge von 2 Th. dieses Oxydes und 1 Th. Schwefel mit concentrirter Schwefelsäure, so entsethet eine heftige Explosion.

Mit andern gleich hoch zusammengesetzten Körpern verbindet sich dieses Oxyd nicht energisch, es sey denn, daß es vorher durch ihre Einwirkung einen Theil des Oxygens verliere, und auf das gelbe Oxyd reducirt werde; doch scheint es sich wie das Hyperoxydul mit organischen Substanzen vereinigen zu können (s. S. 1868).

S. 1870.

2) Bley mit Phosphor. Das Phosphorbley wird erzeugt: a) wenn man Phosphor auf schmelzendes Bley wirft; oder besser b) wenn man 3 Th. verkleinertes Bley mit 1 Th. Phosphor in einer Retorte destillirt, und den dabey entweichenden überschüssigen Phosphor in einer zweckmäßigen Vorlage wieder auffängt; oder c) wenn man gleiche Theile Phosphorglas und verkleinertes Bley zusammenschmilzt. Dasselbe erscheint als eine blaulicht silberweiße Masse von blätterigem Gefüge, welche sich mit dem Messer schneiden läßt, und unter dem Hammer in Blätter zerfällt, an der Luft bald den Glanz verliert, weniger schmelzbar ist als ihre einzelnen Bestandtheile, während dem Schmelzen immer einen Theil des Phosphors verliert (welcher an der Oberfläche verbrennt,

und vielleicht Phosphorbley im Maximum des Bleyes hinterläßt?), und auf der Kohle vor dem Löthrohre dergestalt zerlegt wird, daß der Phosphor verbrennt, und metallisches Bley zurückläßt, welches nur langsam oxydirt wird. Sie enthält in 100 Gewichtstheilen:

| | n. Pelletier. |
|--------------------|---------------|
| Phosphor | 12 |
| Bley | 88 |
| | 100. |

§. 1871.

3) Bley mit Schwefel. Das Schwefelbley wird von der Natur gebildet und künstlich erzeugt. Im letztern Wege erhält man es: a) wenn man Schwefel auf schmelzendes Bley wirft, wobey die Vereinigung unter plötzlichem Erglühen der Masse Statt findet; b) wenn man Bley und Schwefel Schichtenweise in einen Schmelztiegel einträgt, und diesen dann leicht bedeckt bis zur Entweichung des überflüssigen Schwefels dem Feuer aussetzt; auch wird dasselbe erzeugt c) wenn man Bleyoxyd oder Bleyoxydsalze mit Schwefelhydrogen oder Schwefelhydrogenverbindungen in Berührung bringt (V. II. §. 845 u. 857).

Die natürliche Verbindung finden wir im Bleyspath in kubischen oder oktaëdrischen Krystallen von 7,585 spec. Gew. und bleygrauer Farbe. Die künstliche hingegen erscheint, wenn sie auf trockenem Wege erzeugt worden war, als eine spröde, glänzende Masse, die viel leichtflüssiger ist als das Bley, ein faseriges Gefüge zeigt, sehr zerbrechlich, und in der Farbe dem natürlichen Schwefelbley ähnlich ist. Auf nassem Wege gebildet dagegen fällt sie aus den Auflösungen der Bleyoxydsalze in Gestalt eines dunkelbraunen, fast schwarzen Pulvers nieder. Das quantitative Verhältniß ihrer Bestandtheile ist:

| | | n. Verz. ä. U. | n. Verz. n. U. |
|---------------------|----------|----------------|----------------|
| Bley | 1 Aquiv. | = 1298,7 | » 2589,00 |
| Schwefel | 1 Aquiv. | = 200,0 | » — |
| | 2 Aquiv. | = — | » 402,32 |
| 1 Aquiv. ders. also | | = 1498,7 | » 2991,32. |

In 100 Gewichtstheilen

| | n. Verz. ä. U. | Verz. n. U. | Wenzel. | J. Davy. | Döbereiner. |
|----------|----------------|-------------|----------|----------|-------------|
| Bley | 86,44 | » 86,55 | » 86,80 | » 86,58 | » 86,96 |
| Schwefel | 13,56 | » 13,45 | » 13,20 | » 13,42 | » 13,04 |
| | 100,00 | » 100,00 | » 100,00 | » 100,00 | » 100,00. |

Zerlegt wird das Schwefelbley: a) durch gelindes Erhitzen im Porzellantiegel, wobey es einen Theil des Schwefels verliert, auch wohl etwas Schwefelbley sublimirt wird, und ein Rückstand mit mehr Bley (nach Descotils Schwefelbley im Max. des Bleyes) liegen bleibt; b) durch starke bis zum Rothglühen gesteigerte Erhitzung an der Luft, wobey, je nachdem die Luft weniger oder heftiger zuströmet, entweder schwefelsaures Bleyoxyd gebildet, oder ein weißer Dampf ausgetrieben wird, welcher nach schweflichter Säure riechet, und ein weißes Pulver fallen läßt, das schwefelsaures Bleyoxyd ist; c) wenn man unter gleicher Erhitzung Wasserdämpfe oder Hydrogengas auf dasselbe einströmen läßt, wobey im ersten Falle Hydrogengas und schweflichte Säure entweicht, und Schwefelbley, schwefelsaures Bleyoxyd und metallisches Bley zurückbleibt, im zweyten Falle aber Schwefelhydrogengas verflüchtigt wird, und metallisches Bley hinterläßt.

Das Schwefelbley scheint auch höhere Zusammensetzungen eingehen zu können. Dahin deutet wenigstens die Erfahrung, daß alkalische Schwefellebern etwas Bley, ohne Zweifel nur als Schwefelbley, auf trockenem Wege auflösen können, und die Zusammensetzung mehrerer Bleyerze, die nebst Bley und Schwefel auch noch andere Metalle enthalten.

§. 1872.

4) Bley mit Selen. Das Selenbley wird, nach Berzelius, erzeugt, wenn man Bley mit Selen erhitzt; wobey die Vereinigung von Feuererscheinungen begleitet ist, und eine hellgraue poröse Masse entsteht, welche weich ist, nicht schmilzt, Politur annimmt und dann silberweiß erscheint, und nach Berzelius (n. Ang.) enthält:

In 100 Gewichtstheilen.

| | | | | | |
|-------|-------------------------|---|---------|---|---------|
| 1 | Aquiv. Bley . . . | = | 2589,00 | » | 72,30 |
| 2 | Aquiv. Selen . . . | = | 991,82 | » | 27,70 |
| <hr/> | | | | | |
| 1 | Aquiv. desselben also . | = | 3580,82 | » | 100,00. |

Im Feuer wird es dergestalt zersezt, daß Anfangs wenig Selen entweicht, dann aber, bey fortgesetzter Steigerung der Hitze, Selenbley in Gestalt eines weißen Rauches verflüchtigt wird, und einen Rückstand (Selenbley im Max. des Bleyes?) hinterläßt, welcher durch sehr strenge Hitze zum Schmelzen gebracht wird. Vor dem Löthrohre wird es in basisches selen-saures Bleyoxyd verwandelt, das aber zuletzt von der Kohle eingesogen wird, und auf der Oberfläche der letztern ein silberglänzendes Häutchen von wiederhergestelltem Selenbley hinterläßt. — Reines Bley nimmt in strenger Hitze etwas Selenbley auf, und wird dadurch weißer, härter und spröder.

§. 1873.

5) Bley mit Kalium. 1 Th. Kalium und 4 Th. Bley (dem Volumen nach) vereinigen sich, nach Gay-Lussac und Thenard, durch Erhitzung zu einer festen, brüchigen und feinkörnigen Legirung, welche schon durch die Berührung mit Wasser, und schneller noch durch wässerige Säuren mit Aufbrausen zersezt wird; indem im ersten Falle Kaliumoxydhydrat, im zweyten hingegen ein Kaliumoxydsalz entstehet, und Hydrogengas entweicht.

§. 1874.

6) Bley mit Natrium. 1 Th. Natrium und 4 Th. Bley (dem Volumen nach) vereinigen sich, nach Gay-Lussac und Thenard, in der Hitze zu einer Legirung von bläulichgrauer Farbe, die wenig dehnbar und im Bruche feinkörnig ist, in gleicher Temperatur wie das Bley schmilzt, und sowohl durch die Luft als durch Wasser und wässerige Säuren, und zwar bey der Einwirkung der beyden letztern unter Aufbrausen zersetzt wird, indem sich Natriumoxyd oder ein Natriumoxydsalz erzeugt, und Hydrogen gas entweicht. Verbindet man aber 1 Theil Natrium mit 3 Theilen oder noch weniger Bley, so erhält man eine noch sprödere Legirung.

§. 1875.

7) Bley mit Arsenik. Wird auf schmelzendes Bley Arsenik geworfen, so nimmt dasselbe $\frac{1}{6}$ seines Gewichtes auf, und bildet eine dunkelgefärbte Legirung, die ein blättriges Gefüge, und mehr Sprödigkeit als das Bley besitzt. — Auf diese Eigenschaft gründet sich die Darstellung des Bleyschrotens (siehe weiter unten die Anwendung des Bleyes).

§. 1876.

8) Bley mit Antimon. Das Bley läßt sich in verschiedenen Verhältnissen mit dem Antimon zusammenschmelzen, und machet es härter. — Gleiche Theile von beyden geben eine spröde, blättrige und poröse Legirung, die Klang besitzt. — Zwey Th. Bley gegen 1 Th. Antimon geben eine dichte, streckbare Legirung, die das Bley an Härte weit übertrifft. — 12 Th. Bley und 1 Th. Antimon stellen eine Legirung dar, die das Bley an Härte übertrifft, aber sehr streckbar ist. — 4—16 Th. Bley mit 1 Th. Antimon bilden Mischungen, die wie Bley aussehen, sehr zähe sind,

ein größeres spec. Gewicht besigen, als das Mittel aus den spec. Gewichten beyder, und zur Verfertigung der Lettern in der Buchdruckerey verwendet werden. Die bedeutende Vermehrung der Härte, die das Bley durch den Zusatz des Antimons gewinnt, hat zur Verfälschung der Zinnlegirungen mit diesem Metalle die Veranlassung gegeben (S. 1877).

S. 1877.

9) Bley mit Zinn. Diese beyden Metalle lassen sich in allen Verhältnissen zusammenschmelzen, und geben Legirungen, die in ihren Eigenschaften nicht immer das Mittel zwischen den Eigenschaften der beyden Zuthaten halten, und vorzüglich oxydirbarer sind als diese. — 3 Theile Zinn und 1 Th. Bley geben eine Mischung, die härter und zäher ist als reines Zinn. — 2 Th. Bley und 1 Th. Zinn geben das sogenannte Schnellloth der Klempler und Zinngießer, welches eine größere Schmelzbarkeit zeigt als die beyden Zuthaten, und eben darum so bequem anzuwenden ist. — Bley mit wenig Zinn gibt jene Legirung, aus welcher die Orgelpfeifen bereitet werden. — 126 Th. Bley, 17 $\frac{1}{2}$ Th. Zinn, 1 $\frac{1}{4}$ Th. Kupfer, und eine Spur Zink sind, nach John, die Mischungstheile jener Metallplatten, welche die Chinesen zum Ausfüttern der Theekisten verwenden, und Calain nennen. — Aus Bley, Antimon und Zinn, nach verschiedenen Verhältnissen zusammengesetzt, bestehet ferner die spröde Legirung der Weißgießer. — 3 Th. Zinn, 2 Th. Bley, und 1 Th. Antimon geben eine Legirung, aus welcher, im Seewasser nicht rostende, Schiffsnägel von hinreichender Härte bereitet werden. — Aus Bley und Zinn endlich, und zwar in dem Verhältniß gemischt, daß das Zinn vorwaltet, bestehet auch jene Legirung der Zinngießer, welche immer unter dem Namen des Zinnes verkauft wird (vergl. S. 1656), und, in Beziehung auf die gesetzmäßig erlaubte Beymischung des

Bleyes, Probezinn, Pfundzinn heißet. In Deutschland hat man verschiedene Sorten solcher Legirungen, für deren Qualität sich der Zinngießer durch seinen aufgedruckten Stempel verantwortlich machet; und diese Sorten heißen wieder,

wenn sie enthalten

| Zinn | Bley | |
|------|------|---|
| 1 | ; 1 | : zweyppfündiges Zinn. |
| 2 | ; 1 | : dreyppfünd. oder zweystämplichtes Zinn. |
| 3 | ; 1 | : vierppfündiges Zinn. |
| 4 | ; 1 | : fünppfündiges Zinn. |
| 34 | ; 16 | : dreystemplisches Zinn. |
| 97 | ; 3 | : vierstemplisches oder reinstempl. Zinn. |

Zahllose Fälle der Übertretung dieser an sich ungewöhnlichen Vorschriften gaben aber frühzeitig schon zu so vielen Streitigkeiten und Klagen Anlaß, daß man auch eben so bald auf Mittel bedacht seyn mußte, durch welche das wahre Mischungsverhältniß in solchen Legirungen auf eine leichte Art mit Sicherheit erforscht werden könnte, und so kam man allmählich auf die sogenannte Steinprobe, auf die Gußprobe, auf die hydrostatische Probe, und zuletzt auf die Prüfung durch die chemische Analyse.

Die Steinprobe beruhet darauf, daß man die zu prüfende Legirung schmilzt, dann durch eine dreyeckige, bey 2 Zoll lange Rinne in die halbkugelförmige Vertiefung eines Steins dergestalt ausgießet, daß auch in der an den Stein gesetzten Rinne ein Streif des Metalles stocket; und endlich aus der Rundung des kugelförmigen Theils, aus der Größe der Vertiefung, die auf der Oberfläche desselben während dem Erstarren gebildet wird, aus dem Knirschen, welches bey dem Hin- und Herbiegen des dünnen Streifes entstehet, aus dem Abschnungen u. d. gl. auf das Mischungsverhältniß schließet; allein man sieht leicht ein, daß dieses, meist nur bey empirischen Zinngießern übliche Prüfungs-

mittel aus mehr als einer Ursache sehr schwankend seyn müsse.

Die Gußprobe (fälschlich oft auch die hydrostatische Probe genannt) gründet sich auf den Erfahrungssatz, daß eine Legirung aus Bley und Zinn, weil das spec. Gewicht des Bleyes größer ist als das des Zinnes, bey gleichem Volumen ein um so größeres Gewicht besitzen muß, je mehr Bley sie enthält, und umgekehrt. — Um diese Erfahrung auf eine bequeme Art als Prüfungsmittel anwenden zu können, ließ sich Bergens tier na eine sehr genaue eiserne Kugelform verfertigen, und goß in derselben (mit der Vorsicht, daß der Anguß immer gleichförmig abgenommen wurde) Kugeln von gleichem Volumen, aus reinem Zinn, aus 99 Th. Zinn und 1 Th. Bley, aus 98 Th. Zinn und 2 Th. Bley, und so fort durch alle Mischungsverhältnisse, und endlich aus reinem Bley, deren absolutes Gewicht er sorgfältig bestimmte, und in einer Tabelle (s. d. Anh. II.) zusammentrug. Sollte nun irgend eine Legirung nach diesen Erfahrungen geprüft werden, so wurde aus derselben in eben jener Form, die zu den Normalversuchen gedient hatte, eine Kugel gegossen, dann abgewogen, und nach jener Tabelle aus dem absoluten Gewicht auch auf das Mischungsverhältniß geschlossen; zu welchem Ende Bergens tier na sich eines verjüngten Zentnergewichtes bediente, dessen Totalgewicht (der Zentner nämlich) genau so viel wog, als die aus reinem Zinn gegossene Kugel. — Diese Methode, so viel man auch Anfangs von derselben erwartete, ist aber ebenfalls in mehr als einer Hinsicht mangelhaft. Erstens kann sie nur bey Mischungen gelten, die nur Bley und Zinn allein enthalten, weil jede Beymischung eines dritten Metalls (die doch, wie weiter unten angezeigt werden wird, so häufig vorkommt) das spec. Gewicht, oder das absolute Gewicht eines gleichen Volumens der Mischung merklich verändert. Zweytens hat auch die Darstellung immer gleich

großer Kugeln, auf die doch hierbey alles ankommt, ihre eigenen Schwierigkeiten. Und endlich wird diese Probe auch noch durch andere Differenzen, die sich, wie ebenfalls weiter unten gezeigt werden soll, bey gleichen Mischungen aus Bley und Zinn in spec. Gewicht ergeben können, nicht minder schwankend ¹⁾).

Die (eigentliche) hydrostatische Probe gründet sich, wie die vorige, auf den Umstand, daß eine Mischung bey gleichen Volumen um so mehr Gewicht, d. i. mit andern Worten, ein um so größeres spec. Gewicht besitzen muß, je mehr Bley sie enthält; mit dem Unterschiede jedoch, daß man hierbey die so schwierige Abmessung des Volumens unterläßt, dagegen aber geradezu das spec. Gewicht auf der hydrostatischen Wage suchet, und aus diesem, im Vergleich mit den bereits aus der Erfahrung gefundenen Bestimmungen auch auf die Menge des blegemischten Bleyes schließet. Zu diesem Behufe haben wir von Dr. Watson eine Tabelle (s. d. Anh. III.), in welcher das spec. Gew. der Mischungen aus Bley und Zinn nach verschiedenen Verhältnissen zusammengestellt wird ²⁾. Für denselben Zweck hat aber auch der Verfasser dieses Handbuches das Zinn mit dem Bley durch die Reihe aller Mischungsverhältnisse (wo 5 zu Prozenten) legirt, dann mit der größten Sorgfalt auf hydrostatischem Wege das spec. Gewicht dieser Mischungen bestimmt, und in einer Tabelle (s. d. Anh. IV.) zusammen getragen, damit man, was in so vielen Fällen, und vorzüglich oft bey zinnernen Apparaten so wünschenswerth wäre, schon durch das spec. Gewicht die Mischungsverhältnisse der Zinnlegirungen richtig beurtheilen könne. Allein eben diese Untersuchungen und Arbeiten lehrten den Verfas-

¹⁾ Neue schwedische Abhandl. 1780. B. I. S. 156. — v. Gralls neueste Entdeckungen, Th. VIII. S. 162.

²⁾ Chemical Essays, Vol. IV. p. 165.

fer, daß wir auch auf diesem Wege nicht zum erwünschten Ziele gelangen können, und zwar aus folgenden Gründen:

a) weil die Legirungen aus Zinn und Bley, auch bey ganz gleichen Mischungsverhältnissen, je nach den Umständen, unter welchen sie stocken, bald ein größeres, bald ein geringeres spec. Gewicht erlangen können, und hieraus im höchsten Falle ein Irrthum von 5 Prozenten des Bleygehaltes entspringen kann;

b) weil eine Legirung von Zinn und Bley, wenn sie nur erst 15, noch mehr aber, wenn sie 30—40 Prozent Bley enthält, nachdem sie geschmolzen und ausgegossen wurde, während dem Erkalten so sehr einschrumpfet, daß sie voller Beulen, oder (wenn sie dünn gegossen wird) selbst löcherig wird, und also in Formen gegossen immer unganze Producte gibt; und weil demnach die Zinngießer, um diese für die Bearbeitung so nachthätig einwirkende Eigenschaft zu beseitigen, der Legirung, sobald sie mehr als 15 Prozent Bley enthält, auch andere Metalle, und in der Regel das Antimon zusetzen, welches aber wieder, wie die bereits vorliegenden (s. d. IV. Tabelle des Anhanges) Erfahrungen erweisen, solche Abweichungen im spec. Gewicht veranlassen, daß der Irrthum in der Beurtheilung der Massenverhältnisse bis auf 0,12 oder 0,16, und selbst 0,27 des wahren Bleygehaltes steigen kann ¹⁾.

Unter diesen Umständen bleibt also, wenn man nicht irren will, nur allein die bereits (S. 1655) angezeigte Untersuchung durch die chemische Analyse übrig.

§. 1878.

10) Bley mit Tellur. Man findet diese beyden Metalle in den Tellurerzen mit einander verbunden vor.

¹⁾ P. L. Meißners Aräometrie. Wien, 1816. S. 65.

§. 1879.

11) Bley mit Scheel. Eine Verbindung beyder bewirkten die Brüder D'Elhuyart, als sie 2 Th. Bley mit 1 Th. Scheelsäure in einem mit Kohle ausgefütterten Ziegel, und mit Kohlenpulver bedeckt, $\frac{3}{4}$ Stunden lang heftig erhitzen; wobey sie eine wenig glänzende, schwarze, sehr dehnbare, aber bey fortgesetztem Hämmern dennoch in Blätter zerfallende Legirung erhielten.

§. 1880.

12) Bley mit Molybdän. Die Vereinigung dieser beyden Metalle im Feuer ist aus dem Grunde schwierig, weil das Molybdän sehr leicht oxydirt wird. Dennoch erhielt Hielm, als er 2 Th. Bley und 1 Th. Molybdän mit Kohlenpulver im verdeckten Ziegel schmolz, eine schwarze und spröde Masse, die neuerdings mit 8 Th. Bley zusammen geschmolzen, etwas geschmeidig, und weißer als Bley wurde.

§. 1881.

B) Gewinnung des Bleyes.

Man gewinnet das Bley gewöhnlich aus dem natürlich vorkommenden Schwefelbley, oder dem sogenannten Bleyglanz ¹⁾, welches außer seinen wesentlichsten Bestandtheilen, dem Bley und Schwefel, auch noch geringere Mengen anderer Metalle (oft auch nur mechanisch eingemengt) enthält. Das Verfahren ist verschieden, je nach der Be-

¹⁾ Erze, welche das Bley als Oxyd enthalten, kann man reduciren, indem man sie mit Kohle und einem Flüssmittel (B. III. §. 987) schmilzt. Erze aber, die das Bleyoxyd mit einer Säure verbunden enthalten, müssen (wenn es nicht die Carbonsäure ist) vorher mit Kalk geröstet werden, damit dieser die Säure bindet, und werden dann eben so behandelt.

schaffenheit des Erzes, oder je nachdem man nur das Bley allein, oder auch das in demselben vorkommende Gold und Silber gewinnen will. Beabsichtigt man nur das erstere allein, so wird das Erz (welches, wenn es etwa viel strengflüssiges Gestein enthalten sollte, vorher schon durch Cairgen oder Ausschmelzen von diesem gesondert werden muß) zuerst vorsichtig geröstet, damit ein Theil des Schwefels verflüchtigt werde (§. 1871) (wobey nicht selten, und vorzüglich wenn das Feuer mit Holz unterhalten wurde, ein Theil des Bleyes aus dem Rösthaufen metallisch abfließet, und als das reinste, im Großen ausgeschiedene Bley, unter dem Nahmen Jungfernbley gesammelt wird). Das geröstete Erz wird hierauf geschmolzen, wobey eine bedeutende Menge metallisches Bley, das sogenannte Werkbley, abfließet, und zugleich ein Rückstand bleibt, welcher noch Schwefel und verschiedene Metalle, als Kupfer und Eisen u. s. w. enthält, Bleystein genannt wird, und durch wiederholtes Rösten und Ausschmelzen ebenfalls auf Bley benutzt wird.

Sollen hingegen auch die beygemischten edeln Metalle, als Gold und Silber, geschieden werden (was nur mit treibwürdigem Bley, d. i. mit solchem, welches wenigstens 3 Procent der edeln Metalle enthält, und überhaupt nach Abschlag der Feuerungskosten noch Vortheile verspricht, geschieht), so pflegt man bey dem Ausschmelzen auch granulirtes Eisen (oder Eisenschlacken) zuzusetzen, welches mit dem Schwefel in die Schlacken gehet, und folglich auch bewirkt, daß weniger Bley verschlackt wird, und mithin auch weniger von den edeln Metallen verloren gehet; und die Scheidung geschieht dann durch das sogenannte Abtreiben, welches darauf beruhet, daß man das erhaltene Werkbley auf einen eigenen, aus wohl ausgelaugter, gesiebter und befeuchteter Asche geschlagenen Herde, mittelst darüber streichender Flamme so lange schmilzt, bis es sich gänzlich oxy-

dirt, und als Bleiglätte größtentheils in die dem Gebläse gegenüber liegenden Vertiefungen des Herdes (die Glättgassen) gesammelt hat, und zum Theil auch von dem aus Asche gebildeten Herde eingesogen wird, während die edlen Metalle, unter diesen Umständen der Oxydation unfähig, metallisch auf dem Herde liegen bleiben. Die auf diesem Wege erhaltene Bleiglätte wird theils als solche in den Handel gebracht, größtentheils aber, weil es am Absatze fehlt, auf Blei benutzt, indem man sie (zugleich mit dem aus Asche gebildeten und mit Glätte durchdrungenen Beschlage des Herdes), mit Holzkohle vermischt, neuerdings erhitzt, und dadurch zu metallischem Blei reducirt, welches dann Frischblei heißet, so wie die Operation selbst das Frischen genannt wird ¹⁾ ²⁾).

¹⁾ Thomson Annals of Philosophy. Nro. XIII. p. 373.

²⁾ Zuweilen kommt der Chemiker in den Fall, Bleyerze probieren zu sollen, und dieß kann zum Theil auf trockenem, theils auch auf nassem Wege geschehen.

Auf trockenem Wege werden 4 Th. Bleiglänze mit 8 Th. schwarzem Fluß und 1 Th. Eisenfeile in einem gut ziehenden Ofen eine halbe Stunde lang dem Feuer ausgesetzt. Oder man röstet das Erz, um einen Theil des Schwefels zu entfernen, mit der Vorsicht, daß es nicht zusammen sintere, gelinde in einem Röstscherben, und setze zuletzt etwas Kohle zu, damit die allenfalls oxydirten Theile wieder reducirt werden. Ein Theil des auf diese Art gerösteten Erzes wird hierauf, je nachdem es strenger oder leichtflüssiger ist, mit 5 bis 3 Theilen schwarzem Fluß (und am besten zur Beseitigung des etwa noch vorhandenen Schwefels auch mit etwas Eisenfeile) in einem stark ziehenden Windofen eine Stunde lang geglüht, worauf man nach dem Erkalten das Blei metallisch reducirt am Boden liegen findet.

Auf nassem Wege werden sowohl die Schwefel enthaltenden als die Carbonensäurehaltigen Erze probirt, indem man sie mit verdünnter Salpetersäure behandelt (welche das Metall als Oxyd auflöset, den Schwefel aber fallen läßt,

Das auf diesem Wege ausgeschiedene Bley ist, je nach Beschaffenheit der Erze, aus welchen es gewonnen wurde, mehr oder weniger mit Kupfer, oder auch mit andern Metallen verunreiniget. — Ganz reines Bley verschaffet sich der Chemiker jedoch: a) wenn er es aus der Auflösung des essigsauren Bleyoxydes durch ein in dieselbe gesehtes Zinkstäbchen metallisch niederschlägt; b) oder wenn er käufliches Bley in Salpetersäure auflöset, dann durch hinzugegossenes schwefelsaures Natron im Wege doppelter Wahlverwandtschaft schwefelsaures Bleyoxyd fället, und dieses durch Glühen mit Kohlenpulver im Kohlentiegel reducirt.

S. 1882.

C) Entdeckung des Bleyes in der Mischung mit andern Körpern.

Da das Bley ein giftiges Metall ist, so wird es oft wünschenswerth, daß man dessen Anwesenheit in der Mischung mit andern Körpern entdecken könne; und vorzüglich ist dieses der Fall bey säurehaltigen Flüssigkeiten, die in bleyhaltigen Gefäßen aufbewahrt oder behandelt worden sind, und auch bey dem Wein, bey welchem man eine Ver-

und die Carbonsäure austreibt), und aus der erhaltenen Auflösung das Bley entweder durch vorsichtige Hinzufügung von Schwefelsäure oder schwefelsauren Alkalien als schwefelsaures Bleyoxyd fället (wobey 100 Th. dieses Salzes auf 68,28 Th. reines Bley deuten), oder durch ein hineingestelltes Zinkstäbchen, im metallischen Zustande fället. — Sollte jedoch das Bleyoxyd in den zu probirenden Erzen mit irgend einer stärkeren Säure verbunden seyn, so müssen diese vorher gepulvert, und mit einer bas. carbonsauren alkalischen Lauge gekocht werden, damit das Alkali die Säure bindet, worauf sie, wie eben erwähnt, mit Salpetersäure aufgelöst, und durch Schwefelsäure oder schwefelsaure Salze gefällt werden können, u. s. w.

fälschung mit Bleyoxyd, und vorzüglich mit Bleyzucker (die in der früheren Zeit zuweilen Statt gefunden hat, aber heut zu Tage kaum mehr vorkommen dürfte) befürchten kann.

Das Mittel, dessen man sich zu dieser Absicht bedient, gründet sich auf eine alte Erfahrung, vermöge welcher das Schwefelhydrogen oder dessen Verbindungen, sobald sie mit Bleyauflösungen zusammen kommen, einen dunkelbraunen, fast schwarzen Niederschlag geben, indem eine gegenseitige Zerlegung erfolgt, und Schwefelbley gebildet wird (S. 1871 ¹⁾). Anfangs bediente man sich zu dieser Absicht entweder der wässerigen Auflösung des Schwefelhydrogens oder seiner Verbindungen mit Alkalien und Erden, die man als Reagens in die zu untersuchende Flüssigkeit goß, und wenn ein brauner oder schwarzer Niederschlag entstand, auf Bleygehalt schloß. Da es sich jedoch in der Folge zeigte, daß auch andere Metalle, und vorzüglich das zuweilen in dem Wein enthaltene Eisen ebenfalls einen braunen Niederschlag gab, so wurde dieses Prüfungsmittel dahin abgeändert, daß man dem Schwefelhydrogenwasser auch eine freye Säure zusetzte, die das Eisen auflösen, und dessen Niederschlagung hindern konnte. Dieses Reagens, bekannt unter dem Nah-

¹⁾ Auf dieser Eigenschaft beruhet auch ein bekanntes Kunststück von Basilus Valentinus, dessen man sich zuweilen auch in den physikalischen Demonstrationen bedient, um die Porosität der Körper zu beweisen. Man schreibt nämlich mit der Auflösung des Bleyzuckers auf ein weißes Blatt Papier, und läßt die Schrift trocknen, die nunmehr unsichtbar ist. Dieses Blatt legt man an das eine Ende eines Buches ein, und an das andere Ende ein mit Schwefelberauflösung (die früherhin unnöthigerweise mit Schwefelarsenik bereitet wurde) getränktes Blatt, und läßt das zugemachte Buch einige Zeit liegen, worauf man die erwähnte Schrift, indem das Schwefelhydrogen alle Blätter des Buches durchdrungen, und auf den Bleyzucker eingewirkt hat, braun gefärbt findet.

men der Hahnemannischen Weinprobe, wird auf einem bequemen Wege bereitet, indem man 1 Th. (aus Austerfchalen bereiteten) Schwefelkalk und 1 Th. Weinsteinſäure mit 228 Th. deſtillirtem Waſſer in einer Flaſche übergieſet, durchſchüttelt, und wohl verſtopft bis zur vollkommenen Abklärung ſtehen läßt (wobey ſich weinſteinſaures Calciumoxyd ablagert, und Schwefelhydrogen in das Waſſer tritt), dann aber dem klar abgegoſſenen Fluidum 1 Th. reine concentrirte Salzfäure beymiſchet. Von dieſer Flüſſigkeit, die man in ſehr wohl verſtopften und verpichteten kleinen Fläſſchen zum Gebrauche aufbewahrt, gieſet man bey dem Verſuche eine kleine Menge in die der Bleyverfäſchung verdächtige Flüſſigkeit, Wein, Bier ꝛc., worauf ſich alsbald, ſey dieſer auch noch ſo unbedeutend, der Bleygehalt durch einen Niederſchlag von Schwefelbley zu erkennen geben wird. Gefärbte Flüſſigkeiten, z. B. rother Wein, müſſen noch vor der Probe entfärbt werden, weil ſonſt der Niederſchlag nicht ſichtbar ſeyn würde; und man erreicht dieſe Abſicht, wenn man den zu prüfenden Wein zuvor mit Milch ſchüttelt, oder beſſer noch mit Kohlenpulver digerirt, welches demſelben die Farbe vollkommen entziehet.

Da nun aber die Bleyverfäſchung zu den ſchweren Poſtzenübertretungen gehört, und eben darum, wenn ſie abſichtlich geſchah, mit harten Strafen belegt wird: ſo fordert es die Rechtlichkeit, daß der Chemiker nur allein aus dem dunkelgefärbten Niederſchlage, welcher auch durch andere Metalle erzeugt werden kann (B. III. Anh. IV.), nicht ſogleich die Anweſenheit des Bleyes declarire, ſondern dieſe, den guten Nahmen und das Wohl ſeines Nächſten ſo ſehr gefährdende, Beſchuldigung nur dann ausſpreche, wenn er aus dem Niederſchlage, oder aus dem Reſt, welchen die Flüſſigkeit nach dem Verdampfen hinterläßt, durch die Behandlung deſſelben auf Kohle vor dem Löthrohre ein metalliſches Bleykorn darzuſtellen vermag, welches zu allem Über-

flusse noch, wenn es in verdünnter Salpetersäure aufgelöst wird, mit schwefelsaurem Natriumoxyd einen schweren weißen Niederschlag (schwefelsaures Bleyoxyd) geben muß.

§. 1883.

D) Anwendung des Bleyes.

Das Bley findet durch seine Eigenschaften, und vorzüglich durch seine Wohlfeilheit, eine sehr mannigfaltige Anwendung.

Durch seine große Weichheit und Geschmeidigkeit dient es uns zur Darstellung des Fensterbleyes, mittelst welchem mehrere Glastafeln zu einem Ganzen vereinigt werden; der gezogenen Bleyröhren, die man zu Wasserleitungen u. verwendet; und der Bleyplatten, deren man sich zu Belegungen hölzerner Gefäße u., und, bis zum Zustande der Folien dünn gewalzt, auch zum Einschlagen des Tabaks und verschiedener anderer Waaren bedient, wenn man sie gegen die Einwirkung der Luft schützen, oder auch die Verdunstung der flüchtigen Theile verhindern will, zu welchem Ende diese Platten auch verzinnt werden können (§. 1657).

Durch seine mindere Auflöslichkeit in verdünnten Säuren und salzigen Flüssigkeiten wird das Bley mit Nutzen zur Verfertigung verschiedener chemischer Arbeitsgeräthe verwendet, z. B. zu Woulfe'schen Apparaten für die Arbeiten mit Flußsäure oder oxydirter Salzsäure, zur Belegung der Bleykammern in den Schwefelsäurefabriken, zu Pfannen und Kesseln für die Abdampfung mehrerer saurer und salziger Flüssigkeiten, und eben so zum Überzuge auf Arbeitsgeräthe aus andern Metallen (am häufigsten Kupfer), die man eben hierdurch gegen die Einwirkung jener scharfen Stoffe sichern will. Dieser Überzug, die sogenannte Verbleyung, wird nach denselben Grundsätzen erzeugt,

wie die Verzinnung, und gehet auf Kupfer auch sehr gut von Statten.

Durch sein großes spec. Gewicht eignet sich das Bley vorzüglich gut zur Verfertigung der Kugeln für Feuerge-
wehre, die, wenn sie kleiner sind, Schrot oder Hagel, und wenn sie sehr klein sind, Dunst (Vogeldunst) genannt werden. Die ersten, die größern nämlich, gießet man unmittelbar aus geschmolzenem Bley in dazu gehörige eiserne Formen von beliebiger Größe; letztere hingegen werden, da es zu umständlich seyn würde, sie auf demselben Wege darzustellen, durch ein eigenthümliches Verfahren erzeugt, welches im Wesentlichen auf folgenden Handgriffen beruhet. Das Bley wird beym Schmelzen, damit es mehr Neigung erlange, die sphärische Form anzunehmen, mit etwas Arsenik oder Sperment versetzt. Dann wird es in einen hohlen Zylinder gegossen, welcher an seiner ganzen Oberfläche mit feinen Löchern versehen ist, und also das geschmolzene Metall in dünnen Strömen ausfließen läßt, die man, damit sie Zeit haben sich in Tropfen zu zertheilen, aus einer beträchtlichen Höhe in Wasser fallen läßt, wo sie schnell erhärten. Die vorzüglichsten Fabriken haben zu diesem Ende den Schmelzofen auf einem sehr hohen Thurm erbauet, damit die Metalltropfen durch eine Höhe von wenigstens 100 Fuß fallen, und nicht nur Zeit gewinnen sich besser zu runden, sondern auch schon durch die Luft abgekühlt werden. Dessen ungeachtet werden nicht alle Tropfen rund, sondern mehrere derselben behalten eine birnförmige Gestalt, und müssen daher von den runden gesondert und neuerdings geschmolzen werden. Diese Absonderung geschieht auf die einfachste Weise, indem man die Bleykörner über eine schiefe Fläche, welche am untern Ende durch ihre ganze Breite mit Öffnungen durchlöchert ist, die zu abgesonderten Behältern führen, hinabrollen läßt; wobey die runden Körner aus begreiflichen Ursachen in gerader Richtung hinabrollen, wäß-

rend die birnförmigen um so mehr seitwärts abweichen, je weniger ihre Gestalt sich der sphärischen nähert, und also eben dadurch die runden Körner in den mittlern Behältern gesammelt werden. Diese letztern werden hierauf durch verschiedene Siebe geschlagen, und nach ihrer Größe sortirt, als Hagel oder Schrot von verschiedenem Kaliber, oder, wenn sie sehr klein sind, als Dunst verkauft.

Außer diesen Anwendungen wird das Bley auch noch, durch seine große Fähigkeit im geschmolzenen Zustande andere Metalle aufzulösen, und durch Oxydation sich wieder von denselben trennen zu lassen, zur Scheidung des Goldes und Silbers aus den Erzen dieser Metalle mit vielem Vortheil benützt, wie bey jenen Metallen in der Folge noch erwähnt werden wird.

§. 1884.

E) Allgemeine Bemerkungen über das Bley.

Das Bley ist eines der ältesten Metalle, und kommt am häufigsten mit dem Schwefel vererzt als Bleyglanz in der Natur vor. In geringerer Menge finden wir dasselbe als Oxyd mit Carbonsäure verbunden in der natürlichen Mennige, mit Phosphorsäure im Bleyspath, mit Phosphor- und Arseniksäure im Grün- und Braunbleyerz, mit Arseniksäure in der Bleyniere, mit Salzsäure im natürlichen Hornbley, mit Schwefelsäure im natürlichen Bleyvitriol, mit Molybdänsäure im Gelbbleyerz, und mit Chromsäure im Rothbleyerze vor. — Die Davy'schen Ansichten über die Metalle im Allgemeinen (B. III. §. 1003) hat man auch auf dieses Metall angewendet ¹⁾.

¹⁾ Literatur. Gilbert's Annal. XLVI. 131, 176. — Annal. de Chimie, Tom. XIII. p. 114. Tom. LXXXVII — Annals of Philosophy, Tom. XVII. p. 356. — Journ.

de Phys., LVI. p. 208. — Scheerer's Journ. V. S. 575. — Gehlens allgem. Journ. d. Chemie, IV. 92. V. 233. — Neues allg. Journ. d. Chemie, IV. S. 92. — Scheele, chemisch-physikal. Schriften, B. II. S. 90. — John's chem. Schriften, II. 296. III, 265. IV. 310. — Fourcroy, Syst. des connois. chim. IV. 50. — Thomson, Syst. d. Chemie, übers. v. Wolff, II. 222. — Auch in den Werken von Gellert, Muschenbroek, Wallerius und Hatchett.

Fünf und dreyßigste Unterabtheilung.

T a n t a l.

§. 1885.

Tantal (Tantalum, Columb, Columbium) wird eine eigenthümliche metallische Substanz genannt, die von Hatchett (1801) und Ekeberg (1802) sehr schnell nach einander entdeckt, deren Eigenthümlichkeit aber in der Folge auch von Klaproth, Wollaston, Berzelius, John und Eggerh bestätigt, und näher erforscht wurde. Bey der großen Strengflüssigkeit dieses Metalls konnte es noch nicht in wohlgeschlossenen größeren Massen dargestellt werden, immer erhielt man nur Aggregate, die nach Maßgabe der angewendeten Temperatur einen mehr oder weniger schwachen Zusammenhang hatten, deren kleinste Theilchen aber so hart waren, daß sie damit geriebenes Glas verletzten konnten. An diesen Aggregaten fand Wollaston das spec. Gewicht = 5,61 (welches aber, eben weil es nicht gelungen war die Masse vollkommen zu schmelzen, wahrscheinlich viel zu klein erscheinen mußte), und eine mattgraue Farbe, die jedoch, wenn das Metall mit einem Messer gestrichen, oder besser noch mit einem Weßsteine geschliffen wurde, der des Eisens gleich kam, und von metallischem Glanze begleitet wurde. Die Sprödigkeit des Tantals ist so groß, daß es sich zu Pulver zerreiben läßt, welches eine dunkelbräunliche Farbe besitzt, feinen metallischen Glanz zeigt, und weder von der Salpetersäure, noch von der Salzsäure und dem Königswasser, und selbst nicht wenn diese Flüssigkeiten in

concentrirtem Zustande sind, angegriffen wird. In Berührung mit der Luft der Rothglühhiße ausgesetzt, verbrennt es nur unvollkommen, und nimmt eine graue Farbe an, indem wahrscheinlich nur ein Theil des Metalles oxydirt, das übrige aber von dem gebildeten Dryd gegen die fernere Einwirkung geschützt wird. Wird aber das Metall mit Salpeter gemengt in einen glühenden Tiegel geworfen, so erfolgt eine, zwar nicht lebhaftere Verpuffung, die dasselbe jedoch vollkommen oxydirt. Mit Wasser befeuchtet, oder auch beym Schleifen erzeugt das Tantalmetall einen Geruch nach Hydrogengas, ähnlich dem, den wir am befeuchteten Mangan wahrnehmen (der aber auch vielleicht von einem nur schwer abzuschheidenden Hinterhalt des beygemischten Mangans abhängig ist).

§. 1886.

A) Verbindungen des Tantals.

Da das Tantal überhaupt noch wenig untersucht worden ist, so kennen wir auch nur die wenigen nachstehenden Verbindungen desselben, in welchen sich dieses Metall als chemisches Äquivalent (nach Berzelius) = 1823,15, (nach Bischof) = 1923,08 verhält.

§. 1887.

1) Tantal mit Oxygen. Man kennet, obwohl man aus einigen Umständen auch auf eine niedrigere Oxydationsstufe schließen kann¹⁾, mit Gewißheit dennoch nur

¹⁾ Aus dem Umstande nämlich, daß die Tantalsäure, wenn sie vom Hydrogengas im glühenden Zustande bestrichen wird, eine graue Farbe annimmt, und durch gelindes Glühen an der Luft wieder weiß wird (ohne daß jedoch in beyden Fällen eine bemerkbare Gewichtsdivergenz bewirkt wird). Auch veranlaßet zu demselben Schlusse die Erfahrung, vermöge welcher das eben reducirte Tantalmetall, wenn es noch heiß an

eine Verbindung des Tantal's mit dem Oxygen, nämlich die Tantal'säure.

Die Tantal'säure (Tantaloryd) erhält man: a) wenn man den Tantalith oder Columbit (die aus Tantal'säure, Eisenoryd und wenig Manganoryd bestehen, und zuweilen etwas Scheel'säure, Zinnoryd und Calciumoryd enthalten) mit 2 Th. Kaliumorydhydrat schmilzt, die Masse in heißem Wasser auflöset, und diese Auflösung, nachdem sie filtrirt worden ist, mit Salpetersäure übersättiget, den entstandenen flockigen Niederschlag aber nach dem Ausfüßen trocknet; oder besser b), wenn man 1 Th. gepulverten Tantalith mit 5 Theilen bas. carbonsaurem Kaliumoryd und 2 Th. bas. boronsaurem Sodiumoryd (Borax) im Platintiegel schmilzt, die geschmolzene Masse dann mit Wasser aufweicht, und mit Salzsäure digerirt; wobey das Erz zuerst durch die Einwirkung der zugesetzten Salze aufgeschlossen wird, und dann durch die hinzukommende Salzsäure nicht nur diese Zuthaten, sondern auch die Oxyde des Mangans und Eisens aufgelöst werden, und die Tantal'säure im Zustande des Hydrates zurücklassen, die aber durch Erhitzung das Wasser fahren läßt, und als ein weißes, geschmackloses, geruchloses, unschmelzbares, sehr feuerbeständiges, das Lackmuspapier nicht röthendes Pulver im Rückstande bleibt. Sie enthält

| | | n. Berg. n. A. | n. Bischof. |
|-----------------------------|------------|----------------|-------------|
| Tantal . . . | 1 Aquiv. = | 1823,15 | » 1823,08 |
| Oxygen . . . | 1 Aquiv. = | 100,00 | » 100,00 |
| 1 Aquiv. desselben also . = | | 1923,15 | » 1923,08. |

die Luft kommt, oder wenn die Luft in den Schmelztiegel, in welchem die Reduction vorgenommen wurde, eindringen konnte, auf seiner Oberfläche eine messinggelbe Farbe annimmt. Diese Oxydationsstufe (Oxydul oder Suboxyd) bleibt indessen immer noch sehr problematisch.

In 100 Gewichtstheilen:

| | n. Berzel. n. U. | n. Bischof |
|------------------|------------------|------------|
| Tantal | 94,86 » | 94,801 |
| Oxygen | 5,20 » | 5,199 |
| | 100,00 » | 100,000. |

§. 1888.

a) Verbindungen der Tantalsäure. Die Tantalsäure verbindet sich mit gleich hoch zusammengesetzten Körpern zu höheren Zusammensetzungen, die in die Kategorie der Doppelsäuren und Salze gehören.

Zu den Säuren zeigt sie fast gar keine Anziehung, und verbindet sich nur mit wenigen durch schwache Verwandtschaft und unvollständig. In kochender Salz- und Schwefelsäure ist sie demnach nur wenig auflöslich, und noch weniger in der Salpetersäure, Bernsteinsäure und Essigsäure. Auflöslicher dagegen ist sie in der im Uebermaß angewendeten Klee- säure, und bildet damit eine Auflösung, die durch Gallustinctur pomeranzengelb gefärbt, durch carbonsaure Alkalien weiß und flockig, durch Carbonazot-Eisenoxydul-Kaliumoxyd (blauf. Eisenkali) dunkel olivengrün, und durch ein hineingesetztes Zinkstäbchen weiß niedergeschlagen wird (§. 1897).

Energischer hingegen verbindet sich die Tantalsäure mit Alkalien und Metalloxyden, und bildet damit die tantal- sauren Salze; ein Umstand, welcher dieselbe vorzüglich als Säure charakterisirt.

Im Einzelnen fennet man folgende Verbindungen solcher Art.

§. 1889.

1) Tantalsäure mit Wasser. Das Tantalsäurehydrat, (Tantalorydhydrat) ist der früher erwähnte Niederschlag, welcher bey der Zerlegung der Tantalzerze erhalten wird

(S. 1887). Es stellet nach dem Trocknen ein weißes Pulver dar, welches zwar weder Geschmack noch Geruch äußert, aber auf Lackmuspapier gelegt dieses dennoch röthet. Wird es erhitzt, so verliert es sein Wasser, und damit auch die Fähigkeit, auf das Lackmuspapier sauer zu reagiren. In 100 Gewichtstheilen enthält es nach den bisherigen Versuchen

| | | | |
|-------------------|--------|-----|---------|
| Tantalsäure . . . | 89,95 | bis | 88,27 |
| Wasser | 10,05 | » | 11,73 |
| | 100,00 | » | 100,00. |

§. 1890.

2) Tantalsäure mit Boronsäure. Eine Verbindung aus beyden erhält man in der Gestalt eines farbenlosen Glases, wenn man beyde mit einander zusammenschmilzt. Ein ähnliches Glas wird auch gebildet, wenn man die Tantalsäure mit bas. boronsaurem Natriumoxyd zusammen schmelzen läßt, welches vielleicht eine Verbindung aus boronsaurem Natriumoxyd und tantalsaurem Natriumoxyd ist.

§. 1891.

3) Tantalsäure mit Phosphorsäure. Beyde schmelzen im Feuer zu einem farbenlosen Glase zusammen.

§. 1892.

4) Tantalsäure mit Kaliumoxyd. Diese Verbindung, das tantalsäure Kaliumoxyd, erhält man: a) bey der Zerlegung der Tantalerze (S. 1887); oder reiner b), wenn man die Tantalsäure mit Kaliumoxydhydrat zusammen schmilzt, wobey, wenn die Säure vorwaltet, ein weißes, im Wasser unauflösliches Email, und bey vorwaltendem Kaliumoxydhydrat ein durchsichtiges, im Wasser vollkommen auflösliches Glas gebildet wird; c) wenn man die Tantalsäure durch Kochen in Kaliumoxydlauge oder

carbonsaurem Kaliumoxyd (wobey die Carbonsäure entweicht) auflöset, und die Flüssigkeit verdampfen läßt; wobey es als ein schuppiges Salz krystallisirt, welches einen scharfen unangenehmen Geschmack besitzt, und in kaltem Wasser wenig auflöslich ist. — Dieses Salz wird zersezt: durch Säuren, welche das Kaliumoxyd binden, und die Tantalssäure als Hydrat niederschlagen; durch Gallustinctur, welche eine pomeranzengelbe Verbindung (wahrscheinlich aus Gärbestoff und Tantalssäure zusammengesetzt) fället.

§. 1893.

5) Tantalssäure mit Natriumoxyd. Das tantalssaure Natriumoxyd kann auf demselben Wege bereitet werden, wie das tantalssaure Kaliumoxyd. Es zeigt auch dieselben Eigenschaften, mit dem Unterschiede jedoch, daß es nur in heißem Wasser auflöslich ist, und beim Erkalten der Auflösung immer wieder niedergeschlagen wird.

§. 1894.

6) Tantalssäure mit Baryumoxyd. Eine Verbindung aus beyden, das tantalssaure Baryumoxyd (tantalssaures Baryt), wird in Form eines weißen Pulvers erzeugt, wenn man das Tantalssäurehydrat mit einer Auflösung des salzsauren Baryumoxydes, und mit etwas Ammoniak digerirt. Doch fiel bey den bisherigen Versuchen das Resultat sehr veränderlich aus, und man erhielt immer ein ungleich gesättigtes Salz (wahrscheinlich durch die Anwendung ungleicher Mengen des Ammoniak, oder auch vielleicht, weil die Mischung ungleich geschüttelt, und mithin die nothwendige Berührung der Zuthaten ungleich erzwengt wurde). In einer Verbindung, die die größte Menge Baryumoxyd enthielt, fand Berzelius

| | |
|------------------------|-------|
| Tantalssäure | 71,43 |
| Baryumoxyd | 28,57 |

100,00.

§. 1895.

7) Tantal säure mit Yttriumoxyd. Die natürliche Verbindung aus beyden findet sich mit einigen fremden Beymischungen im Yttrotalith vor.

§. 1896.

8) Tantal säure mit Ammoniak. Wird das Tantal säurehydrat mit etwas Ammoniak vermischt, so absorbirt es einen Theil des letztern, der sich aber durch Erhizung wieder fortreiben läßt. Wird das tantal saure Ammoniak mit den Auflösungen erdiger oder metallischer Salze vermischt, so entstehen durch doppelte Wahlverwandschaft tantal saure Salze dieser Substanzen.

Das tantal saure Ammoniak scheint auch höhere Doppelsalzartige Zusammensetzungen eingehen zu können (§. 1897).

§. 1897.

9) Fernere Verbindungen der Tantal säure. An ferneren Verbindungen der Tantal säure kennet man bis jetzt nur noch die mit Eisen- und Manganoxyd in den Erzen vorkommenden näher. Auch haben Berzelius, Gahn und Egger gezeigt, daß sich das Hydrat dieser Säure durch Kochen in saurem weinsteinsaurem Kaliumoxyd in bedeutender Menge auflöset, und eine Auflösung bildet, welche nach dem Erkalten zu einem Magma stockt, durch Sättigung mit einem Alkali das Tantal säurehydrat wieder fallen läßt, und wenn man hierbey carbonsaures Ammoniak im Übermaß anwendet, in eine flüssige und feste Verbindung zerfällt, deren erstere etwas Tantal säure aufgelöst enthält, letztere aber sehr voluminös ist, carbonsaures Ammoniak enthält, und dasselbe an der Luft durch eine Art von Verwitterung bald wieder verliert.

§. 1898.

2) Tantal mit Scheel. Wenn man scheelhaltiges Tantaloz mit Hülfe des gewöhnlichen Zusatzes von schwarzem Fluß und Kohle zum metallischen Zustande reducirt, so erhält man eine Verbindung, die dem Tantal zwar ähnlich, aber härter und fester ist als reines Tantal. Salzsäure löset daraus, unter Hydrogengasentbindung, das Eisen und Mangan auf, nicht aber das Zinn und Scheel.

§. 1899.

3) Fernere Verbindungen des Tantals. Das Tantal vereinigt sich ohne Zweifel auch mit vielen andern Metallen, doch kennet man bis jetzt nur noch seine Verbindung mit Eisen (s. d. Art.) näher.

§. 1900.

B) Gewinnung des Tantals.

Man gewinnet das Tantal immer durch die Reduction seines Oxydes, der Tantalsäure; allein diese ist bey der großen Verwandtschaft des Tantals zum Oxygen mit eben so vielen Schwierigkeiten verbunden, als die Reduction der Manganoxyde. Am besten gelang diese Reduction noch, als Berzelius, Gahn und Eggerz die vorher geglähte Tantalsäure in die $1\frac{1}{2}$ Linien weite und $1\frac{1}{2}$ Zolle tiefe Öffnung eines wohl ausgebrannten Kohlentiegels fest eindrückten, dann diese Öffnung mit einem Kohlenpfropfen verstopften, hierauf den Tiegel auf die gewöhnliche Art in einen hessischen Tiegel einsetzten, und dann eine Stunde lang vor dem Gebläse einer guten Esse erhitzten; wobey sie dasselbe als eine nicht vollkommen geschmolzene Masse von bereits erwähnten Eigenschaften (§. 1885) erhielten. — Davy bewirkte dieselbe Reduction, indem er die Tantalsäure bis zum Rothglühen erhitzte, und dann Kalium in

Dampfform darüber streichen ließ; wobey dieses in Kaliumoxyd überging, während jenes zum metallischen Zustande zurückgeführt wurde.

§. 1901.

C) Allgemeine Bemerkungen über das Tantal.

Das Tantal kommt nur selten, und in geringer Menge im Tantalith und Yttrotantalith (§. 1887 und 1895) natürlich vor, und kann mithin keine technische Anwendung finden. — John bezweifelt noch die Eigenthümlichkeit dieses Metalls. Ubrigens lassen sich auf dasselbe auch jene Ansichten anwenden, welche Davy (B. III. §. 1003) über die Metalle im Allgemeinen aufgestellt hat ¹⁾.

¹⁾ Literatur. Schwed. Abhandl. 1802. — *Annal. de Chimie*, Vol. XLIII. p. 276. — v. Cressl's chem. *Annal.* 1802, I. 257 und 352; 1802, I. 197; 1803, I. — *Allgem. Journ. der Chem.* IX. S. 597. — Davy's *Elem. d. Chem.*, übersetzt v. Wolff, B. I. S. 400. — *Nicholson's Journal*, Nro. XXV. p. 23. — *Gilbert's Annalen der Physik*, B. XXXVII. S. 98. — *Neues Journ. der Chemie*, B. I. S. 520. — Thomson, *Annals of Philos.* Vol. IV. p. 467. Vol. VIII. p. 307. Vol. IX. p. 76. — *Neues Journ. f. Chemie und Phys.* XVI. S. 437. — *John's Wörterbuch*, V. S. 312.

Sechs und dreyßigste Unterabtheilung.

M a n g a n.

J. 1902.

Mangan (Manganes, Magnesium, Manganesium, Braunsteinmetall, Glasseife) wird ein eigenthümliches Metall genannt, dessen Hyperoxyd man zwar bereits in der frühesten Periode der Glasmacherkunst kannte, und anzuwenden wußte, dessen Eigenthümlichkeit jedoch nur erst (im Jahre 1737) von Pott erschlossen; dessen Metallität noch später (1770 bis 1774) von Kaim, Winterl und Gahn bemerkt, und noch später von Bergmann und Scheele vollkommen erwiesen, und dessen Verhalten in der neueren Zeit vorzüglich von Berzelius, Arfwedson und John näher untersucht wurde. Das vollkommen reine Metall (Manganaräoid) hat indessen noch nicht isolirt dargestellt werden können, und immer finden wir dasselbe mindestens mit etwas Carbon, welches bey der Reduction in die Mischung einging, verunreiniget. — In diesem Zustande erscheint es mit grauweißer Farbe, hat wenig metallischen Glanz, und einen feinkörnigen Bruch, und wird vom Magnete nur in dem Falle angezogen, wenn es mit Eisen verunreiniget ist. Es ist an Sprödigkeit dem Roheisen gleich, doch nicht ganz so hart als dieses, läßt sich etwas feilen, und leicht in Stücken zersprengen. Das spec. Gewicht desselben ist (nach Bergmann) = 6,85, (u. Hielm) = 7,0, (n. John u. Karsten) = 8,013. In der Hitze bewährt es sich als eines der strengflüssigsten Metalle, indem es nur erst bey 160° W. schmilzt. Zum Drygen zeigt es unter allen Metallen die größte Verwandtschaft, und bildet in die-

fer Hinsicht gleichsam das Übergangsglied zwischen den Metallen und Metalloiden. Daher läuft es schon in gemeiner Temperatur an der Luft sehr bald, unter Verbreitung eines stinkenden Fettgeruches, gelb und violett an, und zerfällt endlich in ein braunes Dryd, welches allmählich noch dunkler wird. Daher zersetzt es auch das Wasser, den Alkohol und andere ätherische Flüssigkeiten, indem es sich selbst oxydirt, und kann also nicht anders im metallischen Zustande aufbewahrt werden, als durch hermetische Verschließung in luftleeren Gefäßen, oder besser noch in umgestürzten und mit Quecksilber gefüllten Gefäßen, in welchen dasselbe auf dem schweren Quecksilber schwimmt, und eben dadurch von der Berührung mit der Luft gänzlich ausgeschlossen ist.

§. 1903.

A) Verbindungen des Mangans.

Im zweyten Grade der chemischen Anziehung verbindet sich das Mangan mit vielen andern Metallen in sehr unbestimmten und willkürlichen Verhältnissen.

An energisch-chemischen Verbindungen desselben kennen wir die folgenden, in welchen es sich als chemisches Äquivalent (n. Berzelius u. Bischofs ä. Ang.) = 711,64, (n. Berz. n. Ang.) = 711,57 verhält.

§. 1904.

1) Mangan mit Drygen. Das Mangan verbindet sich in mehreren Verhältnissen mit dem Drygen; aber die Meinungen der Chemiker sind sowohl über die Anzahl der Oxydationsstufen, als über die denselben entsprechenden Drygenmengen immer noch sehr getheilt.

Bergmann nahm drey Oxydationsstufen an; nämlich ein weißes, ein rothes und ein schwarzbräunliches Dryd. Das erste sollte in 100 Th. 20 Th. Drygen enthalten, und wurde gebildet, wenn man das natürlich

vorkommende Manganhyperoxyd in Salpetersäure auflöste, und die mit Zucker versetzte Auflösung mit Kaliumoxydauflösung fällte; woben es als ein weißes Pulver niederschlagen wurde (welches unserm Manganoxydulhydrat entspricht). — Das zweyte oder rothe Oxyd, welches 26 Procent Oxygen enthalten sollte, fiel als ein grauweißes, mit einem röthlichen Stich begabtes Pulver nieder, wenn man (unser) schwefelsaures Manganoxydul durch Kaliumoxydlauge zersetzte. — Das dritte oder schwarze Oxyd war unser Hyperoxyd.

Davy nimmt zwey Oxydationsstufen an, nämlich ein graues und ein schwarzes Oxyd. Das erstere ist das vorhin erwähnte, durch die Einwirkung der Salpetersäure und des Zuckers erhaltene Oxyd (oder Hydrat), mit dem Unterschiede jedoch, daß dasselbe ausgeglüht wird (und also sein Hydratwasser verliert). Man erhält dieses Oxyd aber auch, wenn man (unser) schwefel- oder salpetersaures Manganoxydul durch Alkalien zersetzt, und den Niederschlag ausglühet. Es soll 21 Procent Oxygen enthalten. — Das zweyte Oxyd Davy's soll 31 Procent Oxygen enthalten, und ist unser Hyperoxyd.

John nimmt vier Oxydationsstufen an, nämlich ein grünes, ein hellbraunes, und zwey schwarze Oxyde, oder ein Protoxyd, ein Deutoxyd, ein Tritoxyd und ein Peroxyd. Das Protoxyd ist unser Suboxyd, und enthält 13 Procent Oxygen. Das Deutoxyd ist unser Oxydul, mit 20 Procent Oxygehalt. Das Tritoxyd erhielt John durch Behandlung des Mangans mit Salpetersäure, oder des carbonsauren Manganoxydes mit oxydirter Salzsäure, und fand dasselbe kaffehbraun, beynahe schwarz, und in 100 Th. 28,67 bis 34,36 Th. Oxygen enthaltend. Das Peroxyd endlich ist unser Hyperoxyd.

Berzelius fand fünf Oxydationsstufen, nämlich ein braunes, ein grünes, ein olivengrünes, ein schwar-

zes und ein grauschwarzes Dryd, die nach seiner Berechnung in der angeführten Ordnung 6,565; 12,32; 21,9; 29,75 und 36 Procent Drygen enthielten, und allenfalls nach ihren Eigenschaften Suboxydul, Suboxyd, Oxydul, Oxyd und Hyperoxyd genannt werden können (die vier letzten sind nach Bischof dergestalt zusammengesetzt, daß sie gegen 1 Äquiv. Mangan 1, 2, 3, 4 Äquiv. Drygen enthalten, und folglich durch die Zahlen 811,64; 911,64; 1011,64 und 1111,64 auszudrücken sind). In der neueren Zeit wurde jedoch Berzelius durch die Versuche von Arfvedson ¹⁾ veranlaßt, nur das Oxydul (grün), das Oxyd (schwarz), und das Hyperoxyd (schwarz) nach den Mischungsverhältnissen derselben anzuzeigen, und dagegen eine neue Stufe der Oxydation hinzuzufügen, die aus der Mischung von 2 Äquiv. des Oxydes und 1 Äquiv. des Oxyduls zusammengesetzt ist, durch heftiges Glühen des Hyperoxydes entsteht, und eine rothe, oder besser leberbraune Farbe besitzt. Die Bestandtheile dieser Oxyde sind (n. Berz. u. Ang.):

| Im Oxydul | | » | Im Oxyd | |
|---------------------|-------------------|---|-------------------|---------|
| Mangan | 1 Äquiv. = 711,57 | » | 1 Äquiv. = 711,57 | |
| Drygen | 2 Äquiv. = 200,00 | » | 3 Äquiv. = 300,00 | |
| 1 Äquiv. dess. also | = 911,57 | » | | 1011,57 |

| Im Hyperoxyd | |
|------------------------|-------------------|
| Mangan | 1 Äquiv. = 711,57 |
| Drygen | 4 Äquiv. = 400,00 |
| 1 Äquiv. desselb. also | = 1111,57. |

In 100 Gewichtstheilen:

| | Im Oxydul | » | Im Oxyd | » | Im Hyperoxyd |
|--------|-----------|---|---------|---|--------------|
| Mangan | 78,06 | » | 70,34 | » | 64,01 |
| Drygen | 21,94 | » | 29,66 | » | 35,99 |
| | 100,00 | » | 100,00 | » | 100,00. |

¹⁾ Annales de Chim. et de Physique, Tom. VI. p. 203.

Im rothen Zwischenoxyde (welches gewissermaßen als eine höhere Zusammensetzung anzusehen ist) sind enthalten:

| | | | |
|-------|-----------------------|---|----------|
| 1 | Aquiv. Manganorydul | = | 911,57 |
| 2 | Aquiv. Manganoryd | = | 2023,14 |
| <hr/> | | | |
| 1 | Aquiv. desselben also | = | 2934,71. |

Oder in 100 Gewichtstheilen:

| | | |
|--------|-----------|---------|
| Mangan | | 72,75 |
| Oxygen | | 27,25 |
| <hr/> | | 100,00. |

Das erste dieser Oxyde erhält man durch Fällung des schwefelsauren Manganoryduls mittelst Alkalien; es entspricht also unserm Oxydul. Das zweyte Oxyd verschaffet man sich, wenn man das eben erwähnte Oxydul an der Luft liegen läßt, bis es braun wird, oder, wenn man salpetersaures Manganoryd bis zum rothbraunen Glühen erhitzt; es scheint also zwischen unser Oxydul und Oxyd zu fallen. Das dritte ist unser Hyperoxyd.

Diese auffallende Verschiedenheit in den Angaben der Oxydationsstufen des Mangans findet ihren Grund ohne Zweifel in der großen Verwandtschaft des Mangans zum Oxygen, und ganz vorzüglich in dem Umstande, daß das Mangan mit verschiedenen Mengen des Oxygens verschiedenen gefärbte Oxyde bildet; woraus aber wieder die natürliche Folge entspringet, daß es (weil wenn auch sonst dasselbe Verfahren beobachtet wird, schon durch die Einwirkung der Atmosphäre bedeutende Differenzen herbeigeführt werden können) ungemein schwierig wird, die wahren Oxydationsstufen von den Mischungen aus zweyen derselben scharf zu unterscheiden. Unter diesen Umständen (die ohne Zweifel auch bey andern Metall- und Metalloxyden eintreten können, aber aus Mangel einer bemerkbaren Differenz in der Farbe nicht wahrgenommen werden) bleibt uns also, damit es an der Gelegenheit, das bereits Bekannte aufzufüh-

ten, nicht mangle, kein anderer Ausweg übrig, als die verschiedenen Oxyde, so wie sie Berzelius zuerst annahm, auch hier anzuführen, und fernern Versuchen die Entscheidung zu überlassen, ob diese Oxydationsstufen wirklich normal, oder zum Theil als Mischungen aus zwey Oxyden anzusehen sind. Eben so müssen wir auch von künftigen Erfahrungen erwarten, ob wirklich jene beyden Oxyde, die wir hier, nach der höchsten Wahrscheinlichkeit als die salzbildenden aufführen werden (unser Oxydul und Oxyd) auch wirklich in den dabey vorkommenden Salzen enthalten sind.

§. 1905.

a) Das Mangansuboxydul (braunes Mangansuboxydul) wird erzeugt, wenn man das Mangan in der gemeinen Temperatur der Einwirkung der Atmosphäre überläßt, wobey dasselbe durch Absorption des Oxygens nach und nach in ein braunes Pulver zerfällt. Es ist sehr geneigt, noch mehr Oxygen aufzunehmen, und wirkt daher immer noch zerlegend auf das Wasser ein, wenn es mit demselben in Berührung gebracht wird, indem es Hydrogengas entbindet, und in das nächstfolgende Oxyd übergeht. — Gay-Lussac betrachtet dasselbe als ein mechanisches Gemenge aus metallischem Mangan und (unserm) Manganoxydul.

§. 1906.

b) Das Mangansuboxyd (John's Prot oxyd) entsteht, wenn man zu Pulver geriebenes Mangan im pneumatischen Quecksilberapparat mit Wasser übergießet, wobey das Wasser zerlegt wird, und unter Entbindung von Manganhydrogengas ein Oxyd entsteht, welches, mit Ausschluß der Atmosphäre (allenfalls im Hydrogengas) getrocknet, pulverig und grün von Farbe ist. Es zieht das Oxygen noch begierig an, und muß daher außer der Berührung mit der Luft aufbewahrt werden. — Gay-Lussac sieht

dieses Oxyd ebenfalls als ein Gemenge aus metallischem Mangan und (unserm) Manganoxydul an. — John hält es für dasjenige Oxyd, welches in den Mangansalzen enthalten ist, und nach ihm dennoch auch ausgeschieden wird, wenn man carbonsaures Manganoxyd mit Ausschluß der Atmosphäre glühet. Auch soll es nach eben diesem Chemiker (welcher dasselbe zuerst entdeckte) bey der Auflösung des Mangans in mehreren Pflanzensäuren gebildet werden; allein in diesen Fällen, in welchen die grüne Farbe am lebhaftesten ist, sich nicht isolirt darstellen lassen, weil es schon bey dem Auslaugen höher oxydirt wird.

§. 1907.

c) Das Manganoxydul (Bergmanns zweytes Oxyd, Davy's erstes Oxyd, Johns Deutoxyd) wird erzeugt: a) wenn man das Suboxyd längere Zeit hindurch der Einwirkung der Luft aussetzet (wobey die höhere Oxydation durch diese bewirkt wird), und dann unter Ausschließung der Atmosphäre erhitzt, bis das Wasser entfernt ist; b) wenn man (n. Davy) schwefelsaures, salzsaures oder salpetersaures Manganoxydul durch Kaliumoxydlauge zersetzt, und den wohl ausgewaschenen Niederschlag in einer mit Hydrogengas gefüllten Retorte (deren Hals eine abhängige Richtung hat) so lange erhitzt, bis das Wasser des auf solche Art erhaltenen Hydrates entwichen ist. Dasselbe erscheint als ein olivengrünes, fast schwarzes Pulver, welches, auf weißes Papier gestrichen, einen grünlichen Strich hinterläßt, an der Luft allmählich, und wenn es zugleich auch nur gelinde erhitzt wird, sehr bald in das nächstfolgende Oxyd übergeheth.

§. 1908.

aa) Verbindungen des Manganoxyduls. Das eben beschriebene Manganoxydul ist nach Berzelius die niedrigste Oxy-

Dationsstufe, auf welcher sich das oxydirte Mangan mit andern gleich hoch zusammengesetzten Körpern zu höheren Verbindungen vereinigt. (Zohn hält dafür, daß unser Suboxyd das salzfähige Oxyd des Mangans sey. Sollte sich diese Ansicht bewähren, so würden also alle weiter unten vorkommenden Verbindungen zu jenem Oxyde zu übertragen seyn.)

Dieserigen unter diesen Verbindungen, welche mit Säuren entstehen, werden Manganorydulsalze genannt, und zeigen in der Regel weit mehr die Eigenschaften der neutralen Sättigung, als viele andere metallische Salze. Sie besitzen in den meisten Fällen eine blasrosenrothe Farbe, und wenn sie auflöslich sind, einen zusammenziehenden Geschmack. Sie werden weder durch andere Metalle, noch durch Schwefelhydrogen zersezt, wohl aber durch carbonsaure Alkalien, durch Schwefelhydrogen-Alkalien, und durch Carbonat-Eisenorydul-Kaliumoxyd (blaus. Eisenkali) mit weißer Farbe niedergeschlagen.

Die Verbindungen dieses Oxydes mit andern Oxyden sind zwar noch wenig untersucht; aber es läßt sich mit hoher Wahrscheinlichkeit vermuthen, daß sie farbenlos sind, und daß eben in diesem Umstande die Eigenschaft beruhet, vermöge welcher das oxydirte Mangan, wenn es den Glasflüssen zugefezt wird, die Entfärbung derselben bewirkt.

Im Einzelnen kennet man folgende Verbindungen des Manganoryduls.

S. 1909.

1) Manganorydul mit Wasser. Die Verbindung aus beyden, das Manganorydulhydrat (Bergmanns erstes Oxyd des Mangans) fällt als ein weißer Niederschlag zu Boden, wenn man die Auflösung irgend eines Manganorydulsalzes durch Kaliumoxydauflösung zersezt. In der Luft absorbirt dasselbe schnell das Oxygen, und erlangt durch mehrere Schattirungen wechselnd zuletzt eine

braune Farbe, indem es in das Hydrat des Manganoryxdes übergeht; es muß daher in einer mit Hydrogengas gefüllten Retorte bey sehr gelinder Wärme getrocknet werden, wenn man es rein erhalten will. Erhitzt man es unter diesen Umständen stärker, so entweicht das Wasser, und hinterläßt Manganorydul (S. 1907); und läßt man zugleich die Luft hinzutreten, so wird es mit sichtbarem Glimmen zum Manganoryxde oxydirt.

Die Bestandtheile sind:

| | | n. Berz. n. U. | n. Bischof |
|-----------------------------|------------|----------------|------------|
| Manganorydul | 1 Äquiv. = | 911,57 | » 911,64 |
| Wasser . . . | 2 Äquiv. = | 224,87 | » — |
| | 3 Äquiv. = | — | » 339,81 |
| 1 Äquiv. desselben also . = | | 1136,44 | » 1251,45. |

In 100 Gewichtstheilen:

| | n. Berz. n. U. | n. Bischof | n. Davy |
|------------------------|----------------|------------|---------|
| Manganorydul | 80,21 | » 74,856 | » 76 |
| Wasser | 19,79 | » 25,144 | » 24 |
| | 100,00 | » 100,000 | » 100. |

§. 1910.

2) Manganorydul mit Salpetersäure. Das salpetersaure Manganorydul wird gebildet: a) wenn man das Manganorydul in Salpetersäure auflöst; b) wenn man metallisches Mangan mit verdünnter Salpetersäure übergießt, wobey ersteres auf Kosten eines Theils der letztern, unter starker Entbindung von Azotorydgas und Wärme, oxydirt, und mit dem Rest der Säure verbunden wird; c) wenn man das Manganhyperoxyd mit Zusatz von etwas Zucker oder Gummi, oder einer andern vegetabilischen Substanz, in Salpetersäure auflöst, wobey der Zucker, oder überhaupt die carbonhaltige Substanz, unter Carbonsäurebildung die Säure zu salpetrigter Säure desoxydirt, die dann wieder das Manganhyperoxyd auf Manganorydul desoxydirt, indem sie selbst zu Salpetersäure oxy-

dirt wird, und so die gesuchte Verbindung darstellt. — In allen diesen Fällen erhält man eine farbenlose Auflösung, die schwer zu krystallisiren ist, aber dennoch zur Krystallisation gebracht werden kann, wenn man sie (n. John) so weit abdünstet, als es ohne Zersetzung der Salpetersäure möglich ist, und die nach schnellem Erkalten strahlig stockende Masse mit wenig Wasser übergießet, erhitzt, und dann im bedeckten Gefäße einer Temperatur von $9,44^{\circ}$ C. aussetzt. Die bis zum folgenden Tage erfolgende Krystallisation zeigt sich in nadelförmigen, weißen, halbdurchsichtigen, gestreiften Prismen, welche einen scharfen, bitterlichen Geschmack besitzen, an der Luft schnell zerfließen, und also auch im Wasser sehr auflöslich sind, und mit Weingeist eine Auflösung geben, die mit grüner Flamme brennet. Die trocken berechneten Bestandtheile in den immer auch Wasser enthaltenden Krystallen sind nach Berzelius (n. Ang.)

In 100 Gewichtstheilen.

| | | | |
|-------------------------|-----------|----------|--|
| 1 Äquiv. Manganorydul | = 911,57 | » 40,23 | |
| 2 Äquiv. Salpetersäure | = 1354,52 | » 59,77 | |
| 1 Äquiv. desselben also | = 2266,09 | » 100,00 | |

Sie werden zersetzt: aa) durch erhöhte Temperatur, wobey die Krystalle zuerst durch den Verlust des Krystallwassers weiß werden, dann aber auch die Salpetersäure zerstört wird, indem ein Theil ihres Oxygens das Manganorydul zum Manganoryde oxydirt, und der Rest als salpetrige Säure entweicht; bb) durch phosphorsaure und klee-saure Alkalien, im Wege doppelter Wahlverwandschaft.

S. 1911.

3) Manganorydul mit Salzsäure. Das salzsaure Manganorydul wird erzeugt: a) durch unmittelbare Auflösung des Manganoryduls in Salzsäure; b) durch Zersetzung des carbon-sauren Manganoryduls mittelst Salzsäure, wobey die Carbon-säure ausgeschieden wird;

c) durch Auflösung des metallischen Mangans in verdünnter Salzsäure, wobey die Oxydation des Metalls auf Kosten des Wassers unter Hydrogengasentbindung Statt findet; d) durch Verbrennung des pulverisirten Mangans in oxydirtsalzsäurem Gas, die schon bey der Berührung beyder erfolgt, und wobey das Metall auf Kosten der oxydirten Salzsäure oxydirt, und dann mit der Salzsäure zum trockenen Salze vereinigt wird, welches als eine hellbraune, stark glänzende Masse von blättrigem Gefüge erscheint. — In allen übrigen Fällen (a, b, c) erhält man eine rosenrothe Auflösung, die (nach John) am besten zur Krystallisation gebracht wird, wenn man einen Theil derselben zur Trockenheit verdunstet, den Rückstand dann in die übrige bis zum Häutchen abgedampfte Auflösung wirft, und diese einige Tage hindurch bey einer Temperatur von 25 bis 32° C. der Ruhe überläßt. Das Salz schießet hierbey in durcheinander verwachsenen Krystallen an, welche länglichte, dicke, vierseitige, an ihren Enden mit zwey Flächen zugespitzte Tafeln, und an den Ecken oft so sehr abgestumpft sind, daß sie in sechsseitige Tafeln übergehen. Sie sind vollkommen undurchsichtig, und besitzen eine rosenrothe Farbe, ein spec. Gewicht = 1,560, und einen sehr brennenden, hinterher salzig metallischen Geschmack. An der Luft zerfließen sie, wenn die Temperatur unter 25° C. steht, sehr leicht, und erfordern weniger als ihr eigenes Gewicht Wasser und Weingeist zu ihrer Auflösung. Die geistige Auflösung brennet mit rother Flamme und mit Funkenprühen. — Die Bestandtheile dieses Salzes sind:

| | | n. Berg. n. U. | | n. Bischof |
|-------------------------|-----------------|----------------|-----------|------------|
| Manganorydul | 1 Äquiv. | = 911,57 | ; 911,57 | » 911,64 |
| Salzsäure | { 2 Äquiv. | = 685,30 | ; 685,30 | » — |
| | { 1 Äquiv. | = — | ; — | » 3/2,65 |
| Wasser | . . . 10 Äquiv. | = 1124,35 | ; — | » — |
| 1 Äquiv. desselben also | | = 2721,22 | ; 1596,87 | » 1254,29. |

In 100 Gewichtstheilen:

| | n. Berz. n. A. | | Bischof | John | Bucholz |
|-----------------|----------------|----------|-----------|----------|---------|
| Manganorydul | 57,08 ; | 33,50 » | 70,315 » | 38,50 » | 40 |
| Salzsäure . . . | 42,92 ; | 25,18 » | 29,685 » | 20,04 » | 18 |
| Wasser . . . | — ; | 41,32 » | — » | 41,46 » | 42 |
| | 100,00 ; | 100,00 » | 100,000 » | 100,00 » | 100. |

Bei einer Temperatur, welche 25° C. übersteigt, ziehen diese Krystalle die Feuchtigkeit nicht mehr an, sondern sie verlieren sogar einen Theil ihres eigenen Krystallwassers, indem sie sich mit einem weißen Staube beschlagen, und undurchsichtig werden. In einer Retorte gelinde erhitzt, verlieren sie das Krystallwasser ganz (und wohl auch etwas Säure), und gehen in das trockene Salz (s. oben d) über, welches, bei fernerer Steigerung der Temperatur, in der Rothglühhitze zerfließt, aber selbst nahe am Schmelzpunkte des Glases noch nicht verflüchtigt, dagegen aber, wenn zugleich der Zutritt der Luft gestattet ist, dergestalt zersetzt wird, daß die Säure fast gänzlich entweicht, und einen schwarzen, glänzenden, krystallinischen Rückstand hinterläßt, der nur noch wenig Salzsäure enthält. — Die Auflösung dieses Salzes wird durch Alkalien, nicht aber durch Schwefelsäure zersetzt.

§. 1911. C. A. Das trockene (nach d. §. 1911 bereitete) Präparat ist eine binäre Verbindung aus Chlorine und Mangan, Chlorinmangan (B. I. S. 443); das Wasser enthaltende Salz aber hydrochlorinsaures Manganorydul (B. I. S. 447).

§. 1912.

Das salzsaure Manganorydul ist zur Bildung von Doppelsalzen geneigt.

Es vereinigt sich nämlich (nach John) mit dem salzsauren Ammoniak zum salzsauren Manganorydul-Ammoniak, und mit dem schwefelsauren Manganorydul zum salzschwefelsauren Manganorydul.

Da es scheint sogar zur Bildung noch höher zusammengesetzter Salze Neigung zu haben: denn als Wilson bey der Darstellung der oxydirten Salzsäure, die er mit 3 Th. Küchensalz, 1 Th. Manganhyperoxyd und 4 Th. Schwefelsäure (von 1,500 spec. Gew.) in einem mit einem bleyernen Deckel verschlossenen gußeisernen Kessel vornahm, den Rückstand nach der Destillation untersuchte, fand sich darin ein neutrales oktaëdrisch krystallisirtes Salz, welches in 100 Theilen 55,47 schwefelsaures Natriumoxyd, 26,79 salzsaures Manganoxydul, 1,52 salzsaures Bleoxyd (ohne Zweifel vom bleyernen Deckel abstammend), und 16,22 Wasser enthielt; und welches, wenn auch das salzsaure Bleoxyd als zufällige Verunreinigung betrachtet werden kann, dennoch sehr merkwürdig bleibt, weil es das seltene Beispiel eines Doppelsalzes liefert, das aus zwey einfachen Salzen zusammengesetzt ist, die weder eine gemeinschaftliche Salzbasis, noch eine gemeinschaftliche Säure enthalten. (Auf alle Fälle verdient es jedoch noch näher untersucht zu werden, ob die Darstellung dieses Salzes ohne Hinzukunft des salzsauren Bleoxydes möglich ist, und ob nicht etwa gerade dieses letztere die Entstehung bedingt, so zwar, daß dieses hoch zusammengesetzte Salz, ganz den früher ausgesprochenen Gesezen (B. I. S. 81) gemäß, als eine Verbindung des salz-schwefelsauren Natriumoxyd-Manganoxyduls mit dem salz-schwefelsauren Natriumoxyd-Bleoxyde anzusehen ist.)

§. 1913.

4) Manganoxydul mit Flußsäure. Das flußsaure Manganoxydul erhält man als einen unauslösllichen weißen Niederschlag, wenn man ein Manganoxydulsalz im Wege doppelter Wahlverwandtschaft durch ein flußsaures Alkali zersetzt. Auch wird es, obwohl sehr langsam ge-

bildet, wenn man das metallische Mangan mit Flußsäure behandelt. Es enthält nach Berzelius (n. Ang.)

| | In 100 Gewichtstheilen. | |
|---------------------------|-------------------------|-----------|
| 1 Äquiv. Flußsäure . . . | = 275,03 | » 23,18 |
| 1 Äquiv. Manganorydul =: | 911,57 | » 76,82 |
| 1 Äquiv. desselben also . | = 1186,60 | » 100,00. |

Im Wasser ist es unauflöslich, dagegen aber ziemlich leicht auflöslich in Säuren, woraus man auch auf die Existenz eines sauren Salzes schließen kann.

§. 1913. C. U. Diese Verbindung ist binär, und heißt Fluorin-Mangan (B. I. S. 449), gehet aber bey der Auflösung in einem Uebermaß der Säure in saures hydrofluorinsaures Manganorydul (B. I. S. 450) über.

§. 1914.

5) Manganorydul mit Jodsäure. Das jodsaure Manganorydul wird im Wege doppelter Wahlverwandtschaft gebildet, wenn man ein jodsaures Alkali durch ein Manganorydulsalz zersetzt. Es ist auflöslich im Wasser, aber übrigens noch nicht näher untersucht. Die Bestandtheile sind nach Berzelius (n. Ang.)

| | In 100 Gewichtstheilen. | |
|---------------------------|-------------------------|-----------|
| 1 Äquiv. Manganorydul = | 911,57 | » 23,71 |
| 2 Äquiv. Jodsäure . . . | = 2933,40 | » 76,29 |
| 1 Äquiv. desselben also . | = 3844,97 | » 100,00. |

§. 1915.

6) Manganorydul mit Carbonensäure. Das carbonsaure Manganorydul (kohlen saure Manganorydul) wird gebildet: a) wenn man carbonsaures Gas, im Uebermaß, oder auch carbonsaures Wasser auf metallisches Mangan wirken läßt, wobei das Mangan (indem wahrscheinlich das Wasser zerlegt und zugleich Manganhydrogengas verflüchtigt wird) zuerst mit grünlicher Farbe oxydirt wird,

und dann die Carbonsäure absorbiert; oder besser h), wenn man die Auflösung eines Manganoxydulsalzes im Wege doppelter Wahlverwandtschaft durch ein bas. carbonsaures Alkali zerlegt (wobey aber, wenn im erstern freye Säure vorhanden ist, sehr leicht auch Doppelsalze entstehen). Es erscheint als ein zartes, weißes Pulver, welches geschmacklos ist, 7680 Th. Wasser, und 3840 Th. carbonsaures Wasser zur Auflösung erfordert, und folgendermaßen zusammengesetzt ist:

| | | n. Berg. n. U. | | n. Bischof |
|-------------------------|------------|----------------|-----------|------------|
| Manganoxydul | 1 Aquiv. = | 911,57 | ; 911,57 | » 911,64 |
| Carbonsäure | 2 Aquiv. = | 550,66 | ; 550,66 | » 550,78 |
| Wasser . . . | 4 Aquiv. = | — | ; 449,74 | » — |
| 1 Aquiv. desselben also | = | 1462,23 | ; 1911,97 | » 1462,42. |

In 100 Gewichtstheilen:

| | n. Berg. n. U. | | Bischof | Forchhammer | John |
|--------------|----------------|----------|-----------|-------------|-----------|
| Manganoxydul | 62,35 | ; 47,67 | » 37,662 | » 51,755 | » 55,84 |
| Carbonsäure | 37,65 | ; 28,81 | » 62,338 | » 33,025 | » 34,16 |
| Wasser . . . | — | ; 23,52 | » — | » 15,220 | » 10,00 |
| | 100,00 | ; 100,00 | » 100,000 | » 100,000 | » 100,00. |

In der gemeinen Temperatur ist es unveränderlich, verliert aber schon, wenn diese über 25° C. steigt, einen Theil der Carbonsäure, indem es röthlichbraun gefärbt wird. Wird die Temperatur in verschlossenen Gefäßen bis zum Glühen gesteigert, so zerlegt es sich dergestalt, daß die Carbonsäure entweicht, und das Oxydul im Rückstande bleibt; welches letztere jedoch, wenn zugleich der Luftzutritt gestattet ist, zugleich in das schwarze Oxyd übergeht. Auch die meisten Säuren zerlegen dasselbe, indem sie das Manganoxydul binden, und die Carbonsäure ausscheiden. Im Spatheisenstein kommt es mit Eisenoxydul, und mit Kalk in geringer Menge im Kalkspath vor.

§. 1916.

7) Manganorydul mit Boronsäure. Das boronsaure Manganorydul erhielt John durch Behandlung des carbonsauren Manganoryduls mit Boronsäure auf nassem Wege, in der Gestalt kleiner schuppiger, im Wasser und Alkohol nur wenig auflöslicher Krystallen. Bourguet hingegen erhielt diese Verbindung auf trockenem Wege in Form eines im Wasser auflöslichen blauen Glases, als er Boronsäure mit Manganorydul zusammenschmolz. Dasselbe enthält nach Berzelius (u. Ang.)

In 100 Gewichtstheilen.

| | | | | |
|-------------------------|---|---------|---|---------|
| 1 Äquiv. Manganorydul | = | 911,57 | » | 62,83 |
| 2 Äquiv. Boronsäure | = | 539,31 | » | 37,17 |
| <hr/> | | | | |
| 1 Äquiv. desselben also | = | 1450,88 | » | 100,00. |

§. 1917.

8) Manganorydul mit Phosphorsäure. Das phosphorsaure Manganorydul kommt in zwey verschiedenen Gestalten vor. Löset man das carbonsaure Manganorydul in flüssiger Phosphorsäure auf, so bildet sich, unter Ausscheidung der Carbonsäure, eine farblose, nicht krystallisierbare, wahrscheinlich das saure Salz enthaltende Flüssigkeit, welche beym Abdampfen gallertartig wird, und wenn sie zur Trockenheit gebracht und dann der Glühbize ausgesetzt wird, zum unauflöslichen schwarzen Glas schmilzt — Wird hingegen die Auflösung des salz- oder schwefelsauren Manganoryduls im Wege doppelter Wahlverwandschaft durch das bas. phosphorsaure Natriumoryd oder Ammoniak zerlegt, so fällt es als ein weißer Niederschlag zu Boden, welcher das basische Salz zu seyn scheint. — Behandelt man das Mangan unmittelbar mit Phosphorsäure, so erzeugt sich ebenfalls, wiewohl äußerst langsam das pulvrige höchst schwer auflösliche Salz.

Die Bestandtheile des neutralen Salzes berechnet Berzelius (u. Ang.) folgendermaßen

| | | | In 100 Gewichtstheilen. | |
|-------|-----------------------|---|-------------------------|----------|
| 2 | Aquiv. Phosphorsäure | = | 892,30 | » 49,47 |
| 1 | Aquiv. Manganorydul | = | 911,57 | » 50,53 |
| <hr/> | | | | |
| 1 | Aquiv. desselben also | = | 1803,87 | » 100,00 |

§. 1918.

9) Manganorydul mit schwefliger Säure. Das schweflichtsaure Manganorydul wird (nach John) erzeugt, wenn man schwefligtsaures Gas auf carbonsaures Manganorydul einströmen läßt. Dabey wird die Carbonsäure ausgeschieden, und ein weißes Pulver erzeugt, welches körnig, geschmacklos, im Wasser und im Weingeist unauflöslich und an der Luft ziemlich beständig ist, im Schmelztiegel gegläht, schweflichte Säure verliert, und braunes Manganoryd (welches vielleicht auch etwas Schwefelsäure enthält) hinterläßt, durch Schwefel-, Salpeter- und Salzsäure zersezt wird und enthält

| | | n. Berz. n. A. | | n. Bischof. | |
|------------------|-----------------------|----------------|---------|-------------|----------|
| Manganorydul | 1 Aquiv. | = | 911,57 | » | 911,64 |
| Schweflige Säure | 2 Aquiv. | = | 802,32 | » | 802,32 |
| <hr/> | | | | | |
| 1 | Aquiv. desselben also | = | 1713,89 | » | 1713,96. |

In 100 Gewichtstheilen

| | | n. Berz. ä. A. | | n. Berz. n. A. | | n. John. | |
|------------------|-------|----------------|---|----------------|---|----------|--|
| Manganorydul | . . . | 53,19 | » | 53,189 | » | 40,20 | |
| Schweflige Säure | . . . | 46,91 | » | 46,811 | » | 59,80 | |
| <hr/> | | | | | | | |
| | | 100,00 | » | 100,000 | » | 100,00. | |

§. 1919.

10) Manganorydul mit Schwefelsäure. Das schwefelsaure Manganorydul erhält man: a) Durch Auflösung des Manganoryduls oder carbonsauren Manganoryduls (bey letzterem unter Carbonsäureentbindung) in

Schwefelsäure; b) durch Auflösung des Mangans in verdünnter (concentrirte wirkt sehr langsam) Schwefelsäure, wobey das Metall sehr schnell auf Kosten des Wassers unter Entbindung von sehr übelriechendem (Mangan-) Hydrogengas oxydirt wird, u. s. w.; c) Durch Erhizung des Manganhyperoxydes mit concentrirter Schwefelsäure, wobey Oxygengas entbunden, und das eben hierdurch zum Theil desoxydirte Mangan mit der Schwefelsäure verbunden wird; d) ökonomischer und sehr rein aber, gewinnt man dasselbe aus dem natürlich vorkommenden Graubraunsteinerze (welches außer dem Manganoryd auch Eisenoryd und etwas Kupfer- und Bleyoryd, Kieselerde u. s. w. zu enthalten pflegt) wenn man dasselbe mit gleichen Theilen concentrirter Schwefelsäure in einem im Sandbade stehenden Glase $1\frac{1}{2}$ Stunde hindurch bis zum dunkelrothen Glühen erhizt (wobey das Manganhyperoxyd wie bey c in schwefelsaures Manganorydul übergeht, zugleich aber auch schwefelsaures Bley-, Kupfer- und Eisenoryd entstehet, und diese beyden lezten Sätze, weil sie die Säure leichter fahren lassen, wieder zersezt werden, so daß zuletzt neben dem schwefelsauren Manganorydul auch schwefelsaures Bleyoryd, und Kupfer- und Eisenoryd u. s. w. im Rückstand bleibt), dann aus der rückständigen Masse das schwefelsaure Manganorydul mit Wasser ausziehet, aus der Flüssigkeit, wenn sie etwa mit jenen fremden Metallen verunreiniget wäre, das Eisenoryd durch etwas Ammoniak, das Bley- und Kupferoryd durch Schwefelhydrogen niederschlägt, und endlich das eben entstandene schwefelsaure Ammoniak durch Verdampfung bis zur Trockenheit und Erhizung austreibt, dann aber den Rückstand wiederholt im Wasser auflöset und krystallisirt. — Die verdünnte Auflösung dieses Salzes ist, wenn nicht fremde Metalle vorhanden sind, farblos, und nur bey der syrupgleichen Concentration etwas röthlich, und wird am Besten zur

Krystallisation gebracht, wenn man sie freywillig und langsam, etwa in der Nähe eines geheizten Stubenofens, verdünsten läßt. Die immer Wasser enthaltenden Krystallen sind schwach rosenroth gefärbte, durchsichtige Rhomben, oder sehr breitgedrückte geschobene vierseitige, meistens mit einander verwachsene Säulen, besitzen einen bitterlich metallischen Geschmack und ein spec. Gew. = 1,834. An der Luft sind sie unter 12° C. L. unveränderlich, verwittern aber an der Oberfläche, sobald die Temperatur 19° C erreicht. Sie sind in 2½ Th. kalten Wassers auflöslich, nicht aber im Alkohol, und enthalten:

| | | n. Berz. n. A. | |
|---------------------------|-------------|----------------|------------|
| Manganorydul . | 1 Äquiv. = | 911,57 | » 911,57 |
| Schwefelsäure . | 2 Äquiv. = | 1002,32 | » 1002,32 |
| Wasser | 10 Äquiv. = | — | » 1124,35 |
| <hr/> | | | |
| 1 Äquiv. desselben also . | = | 1913,89 | » 3038,24. |

| | | n. Bischof. | |
|---------------------------|------------|-------------|------------|
| Manganorydul . | 1 Äquiv. = | 911,64 | » 911,64 |
| Schwefelsäure . | 2 Äquiv. = | 1002,32 | » 1002,32 |
| Wasser | 9 Äquiv. = | — | » 1019,43 |
| <hr/> | | | |
| 1 Äquiv. desselben also . | = | 1913,96 | » 2933,39. |

| | | In 100 Gewichtstheilen. | | | | | |
|----------------|-----------------|-------------------------|-----------|-------------|---------|----------|--|
| | | n. Berz. ä. A. | | n. Bischof. | | n. Jahn. | |
| Manganorydul | 47,63 ; 30,00 » | 47,631 ; | 31,078 » | 31,00 | | | |
| Schwefelsäure | 62,37 ; 33,00 » | 52,369 ; | 34,169 » | 33,66 | | | |
| Wasser | — ; 37,00 » | — ; | 34,753 » | 35,34 | | | |
| <hr/> | | | | | | | |
| | | 100,00 ; 100,00 » | 100,000 ; | 100,000 » | 100,00. | | |

Werden diese Krystallen steigend erhitzt, so verlieren sie zuerst ihr Krystallwasser und gehen in eine weiße Salzmasse über, welche in der Weißglühhitze schwefligte Säure und eisartige Schwefelsäure fahren läßt, während ein brauner Rückstand übrig bleibt, welcher aus Manganoryd und schwe-

felsaurem Manganorydul zu bestehen scheint. Die Auflösung dieses Salzes wird weder durch klee-saures Kaliumorydul, noch durch boronsaures Nodiumorydul, Weinstein-säure und Gallustinktur, wohl aber durch phosphorsaure und carbonsaure Alkalien und durch Carbonazot = Eisenorydul = Kaliumorydul (blaues Eisenkali) zersezt, und ferner durch oxydirtsalzsaures Gas, welches ein dunkelbraunes Manganorydul präcipitirt, während in der Flüssigkeit freye Säure, und schwefelsaures und salzsaures Manganorydul aufgelöst bleibt.

§. 1920.

Das schwefelsaure Manganorydul ist zur Bildung von Doppelsalzen geneigt.

Eines derselben mit schwefelsaurem Ammoniak, das schwefelsaure Manganorydul = Ammoniak, wird gebildet, wenn man das schwefelsaure Manganorydul (welches immer einen sauren Charakter zeigt) mit Ammoniak sättiget, und krystallisirt in rosenrothen durchsichtigen Rhomben, welche in feuchter Luft zerfließen, in trockener Luft hingegen verwittern und im Wasser leicht auflöslich sind. Durch Kaliumorydul werden sie unter Ausscheidung des Ammoniaks und Manganoryduls zersezt.

Ein anderes Doppelsalz stellt das schwefelsaure Manganorydul mit dem salzsauern Manganorydul, salz-schwefelsaures Manganorydul, dar, welches dann entsteht, wenn die Auflösung beyder Salze mit einander vermischt werden.

§. 1921.

11) Manganorydul mit Siliciumorydul. Wenn gleich eine direkte Verbindung aus diesen beyden Substanzen noch nicht erzeugt wurde, so läßt sich dennoch ihre Existenz in höheren Zusammensezungen voraussehen. So z. B. dürfte eine solche Verbindung in den meisten Gattungen des weißen Glases ent-

halten seyn, dem wir bekanntlich Manganhyperoxyd in geringer Menge (größere Quantitäten geben dem Glase einen Stich ins Violette) zusetzen, damit es Oxygen an die dem Glase beygemischten färbenden Metalle und namentlich an das vorhandene Eisen abgebe, und so durch höhere Oxydation derselben die gewünschte Entfärbung veranlasse. Aus dieser Eigenschaft können wir aber auch schließen, daß die Verbindung aus Manganorydul und Siliciumoryd selbst farbenlos, jedoch aber nur in dem Falle farbenlos sey, wenn nicht mehr von dem (das Glas violett färbenden) Manganhyperoxyd hinzugesetzt wurde, als durch die höher oxydierbaren fremden Beymischungen zum Manganorydul desoxydirt werden konnte. Diese Ansicht kann auch durch einen sehr artigen Versuch unterstützt werden, wenn man gepulvertes Glas mit etwas Manganhyperoxyd und bas. boronsaurem Natriumoryd (oder besser phosphorsaurem Natriumoryd-Ammoniak) vor dem Löthrohre zusammenschmilzt; wobey man ein Glas erhält, welches so oft man will, nur allein durch die Wirkung der Löthlampe purpurroth gefärbt und wieder entfärbt werden kann. Erhitzt man dasselbe nämlich in der blauen Flamme, so wird das Manganoryd durch den carbonhaltigen Dampf an der Oberfläche des Glases desoxydirt, und nun erscheint dieses farbenlos. Erhitzt man es hingegen in der Spitze der Flamme, so wird es purpurroth gefärbt, weil sich hier das Manganorydul wieder höher oxydirt. — Auf dieselbe Art, wie hier das Glas, verdanken ohne Zweifel auch mehrere Edelsteine dem in denselben enthaltenen und auf verschiedenen Stufen der Oxydation stehenden Mangan die so mannigfaltige Nuancirung ihre Farben.

§. 1922.

12. Manganorydul mit Arseniksäure. Diese beyden Substanzen verbinden sich (n. John) in zwey Verhältnissen mit einander und geben ein neutrales und ein saures Salz.

Das neutrale arseniksaure Manganorydul erhält man, wenn man die Auflösung eines Manganorydulsalzes durch arseniksaures Kaliumoryd im Wege doppelter Wahlverwandtschaft zersetzt, in Gestalt von kleinen Krystallen.

Das saure arseniksaure Manganorydul entsteht durch unmittelbare Auflösung des Manganorydulhydrates in der Arsenikssäure und durch Abdampfung; wobey die Auflösung, wenn sie dem Sättigungspunkt nahe kommt, gallertartig wird, und ebenfalls einen Theil neutrales Salz in Krystallen fallen läßt, während das saure Salz in der Auflösung zurückbleibt. Die Bestandtheile des neutralen Salzes sind, nach Berz. (n. Ang.)

In 100 Gewichtstheilen.

| | | | | |
|-------------------------|---|---------|---|---------|
| 1 Äquiv. Manganorydul | = | 911,57 | » | 38,75 |
| 1 Äquiv. Arsenikssäure | = | 1440,77 | » | 61,25 |
| 1 Äquiv. desselben also | = | 2352,34 | » | 100,00. |

§. 1923.

13) Manganorydul mit antimonigter Säure. Das antimonigtsaure Manganorydul wird im Wege doppelter Wahlverwandtschaft als ein weißes, im Wasser ziemlich auflösliches Pulver niedergeschlagen, wenn man die Auflösung eines Manganorydulsalzes durch antimonisaures Kaliumoryd zersetzt.

§. 1924.

14) Manganorydul mit Antimonsäure. Das antimonisaure Manganorydul entsteht durch Zersetzung eines Manganorydulsalzes mittelst des antimonisauren Kaliumoryds im Wege doppelter Wahlverwandtschaft, als ein sehr weißes Pulver, welches im Wasser weniger auflöslich ist als das vorige Salz (§. 1923). Die Bestandtheile sind nach Berzelius (n. Ang.):

In 100 Gewichtstheilen.

1 Äquiv. Manganorydul. = 911,57 » 17,75

2 Äquiv. Antimonssäure . = 4225,80 » 82,25

1 Äquiv. desselben also . = 5137,37 » 100,00.

§. 1925.

15) Manganorydul mit Telluroxyd. Wenn die Auflösung eines Manganorydulsalzes mit tellursauerem Kaliumoxyd vermischt wird, so erfolgt ein weißer Niederschlag, welcher ohne Zweifel tellursaures Manganorydul ist.

§. 1926.

16) Manganorydul mit Chromsäure. Das chromsaure Manganorydul wird (n. John) erzeugt: wenn man Manganorydul, carbonsaures Manganorydul oder metallisches Mangan (das letztere bey gelinder Wärme) in flüssiger Chromsäure auflöset; wobey die Auflösung im ersten Falle ganz ruhig von Statten gehet, im zweyten Falle Carbonsäure ausgeschieden, und im dritten Falle das Metall auf Kosten des Wassers und unter Entbindung von Hydrogengas, oxydirt, und mit der Säure verbunden wird. Die concentrirte Auflösung hat immer Säureüberschuß, eine dunkle kastanienbraune Farbe und einen scharfen metallischen Geschmack. Sie ist unkrystallisirbar und läßt bey dem Verdünsten ein schwarzes Pulver fallen, welches wenig Chromsäure enthält und vielleicht basisches chromsaures Manganoryd ist. Wird sie wiederholt verdünnet und dann mit Wasser verdünnt, so fällt das Mangan größtentheils nieder und es bleibt in der Auflösung die Chromsäure mit wenig Manganoryd, vielleicht saures chromsaures Manganoryd zurück. — Die Auflösung des chromsauer Manganoryduls wird durch Carbonozot = Eisenorydul = Kaliumoxyd (blaus. Eisenkali) im Wege

doppelter Wahlverwandschaft zersezt. Auch salpetersaures Silberorydul bewirkt darin einen Niederschlag, der aber ein Doppelsalz aus Chromsäure, Manganorydul und Silberorydul zu seyn scheint. — Die Bestandtheile des chromsauren Manganoryduls sind nach Berzelius (n. Ang.)

| | | In 100 Gewichtstheilen. | |
|-------------------------|--------------|-------------------------|-----------|
| Chromsäure | . 1 Äquiv. = | 1303,64 | » 58,85 |
| Manganorydul | . 1 Äquiv. = | 911,57 | » 41,15 |
| 1 Äquiv. desselben also | . = | 2215,21 | » 100,00. |

§. 1927.

17) Manganorydul mit Scheelsäure. Das scheelsaure Manganorydul kommt, mit Eisenorydul und etwas Siliciumorydul im Wolfram natürlich gebildet vor. Im Wege der Kunst erhält man es, wenn scheelsaures Kaliumorydul und ein Manganorydulsalz im Wege doppelter Wahlverwandschaft zersezt werden, in Gestalt eines weißen Niederschlages, welcher vor dem Löthrohre zuerst gelb, dann braun gefärbt wird und unschmelzbar ist. Die Bestandtheile sind nach Berzelius (n. Ang.)

| | | In 100 Gewichtstheilen. | |
|-------------------------|-----|-------------------------|-----------|
| 1 Äquiv. Manganorydul | = | 911,57 | » 23,21 |
| 2 Äquiv. Scheelsäure | . = | 3015,38 | » 76,79 |
| 1 Äquiv. desselben also | . = | 3926,95 | » 100,00. |

§. 1928.

18) Manganorydul mit Molybdänsäure. Das molybdänsaure Manganorydul erhielt John durch Auflösung (in der Wärme) des carbonsauren Molybdänoxyduls in flüssiger Molybdänsäure, unter Entweichung der Carbonensäure, als ein saures Salz, welches zu kleinen, strohgelben, faserigen oder dendritischen, verwitternden Krystallen anschoß, und durch salzsaures Zinnoxydul schmutzig blau gefällt wurde. — Wird die Auslö-

fung des molybdänsauren Kaliumoxydes im Wege doppelter Wahlverwandtschaft durch salzsaures Manganorydul zerlegt, so fällt ein bräunlich weißer Niederschlag zu Boden, welcher in 40—50 Th. Wassers auflöslich, und wahrscheinlich das neutrale Salz ist. Die Bestandtheile sind nach Berzelius (n. Ang.)

| | | In 100 Gewichtstheilen. | |
|-------|-----------------------|-------------------------|-----------|
| 1 | Aquiv. Manganorydul | = 911,57 | » 33,70 |
| 2 | Aquiv. Molybdänsäure | = 1793,60 | » 66,30 |
| <hr/> | | <hr/> | |
| 1 | Aquiv. desselben also | = 2705,17 | » 100,00. |

§. 1929.

19) Manganorydul mit Schwefelhydrogen. Die Verbindung aus beyden, das Schwefelhydrogen = Manganorydul (hydrothionsaures Manganorydul) erhält man in Gestalt eines weißlichen Niederschlages, wenn man die Auflösung eines Manganorydulsalzes durch Schwefelhydrogen-Kaliumoxyd zerlegt. Die Bestandtheile sind nach Berzelius (n. Ang.)

| | | In 100 Gewichtstheilen. | |
|-------|-------------------------|-------------------------|-----------|
| 1 | Aquiv. Manganorydul | = 911,57 | » 68,09 |
| 2 | Aquiv. Schwefelhydrogen | = 427,20 | » 31,91 |
| <hr/> | | <hr/> | |
| 1 | Aquiv. desselben also | = 1338,77 | » 100,00. |

Diese Verbindung ist zur Darstellung höherer Zusammensetzungen geneigt (§. 1934).

§. 1930.

20) Manganorydul mit Hydrogenschwefel. Die Verbindung aus beyden ist von Gay Lussac zwar angezeigt, aber noch sehr problematisch.

§. 1931.

21) Manganorydul mit Carbonazot im Max. des Carbons. Die Verbindung aus beyden, das Carbonazot = Mangan-

orydul mit dem Max. des Carbons (blausaures Manganorydul) wird in Bege doppelter Wahlverwandtschaft niedergeschlagen, wenn man ein Manganorydulsalz durch Carbonazot = Eisenorydul = Kaliumoryd (blaus. Eisenkali) fället. Es erscheint als ein unauslösliches gelbes Pulver, welches nur bey der Verunreinigung mit Kupfer eine rothe, und wenn zugleich auch Eisen vorhanden ist, eine violette Farbe zeigt. Die Bestandtheile sind nach Berzelius (n. Ang.)

| | In 100 Gewichtstheilen. | |
|--|-------------------------|-----------|
| 1 Äquiv. Manganorydul | = 911,57 | » 57,31 |
| 2 Äquiv. Carbonazothhydrat (Blausäure) = | 679,12 | » 42,76 |
| 1 Äquiv. desselben also | = 1590,69 | » 100,00. |

§. 1932.

22) Manganorydul mit Carbonazot im Min. des Carbons. Die Verbindung aus beyden ist zwar isolirt noch nicht dargestellt worden; aber sie läßt sich in folgenden höheren Zusammensetzungen voraussetzen.

§. 1933.

aaa) Carbonazot = (im Min. d. C.) Manganorydul mit carbonsaurem Manganorydul. Diese Verbindung, das carbonsaure Carbonazot = Manganorydul (Cyan = Manganorydu', s. B. I. S. 404.) scheint gebildet zu werden, wenn man Carbonazothhydrat (gasförmige Blausäure) mit dem Manganhyperoxyd in Berührung bringet, wobey ersteres in bedeutender Menge absorbirt wird; sie ist aber noch nicht näher untersucht (s. B. II. S. 718).

§. 1934.

bbb) Carbonazot = (im Min. d. Carb.) Manganorydul mit Schwefelhydrogen = Manganorydul. Das anthrazothionsaure Manganorydul (schwefelblausaures Mangan-

oxydul) wird durch unmittelbare Zusammensetzung erzeugt (B. II. S. 775), ist sehr auflöslich im Wasser, aber noch nicht weiter untersucht.

§. 1935.

3) Fernere Verbindungen des Manganoxyduls. Dieser Verbindungen, vorzüglich mit vegetabilischen Säuren und Pigmenten (B. I. S. 404.) wird in der Folge gehörigen Orts noch Erwähnung geschehen.

§. 1936.

a) Das Manganoxyd, oder die Mangansäure (schwarzes Manganoxyd, John's Eritoxyd des Mangans, Arfvedson's zweytes Manganoxyd) wird (n. Berzelius) erzeugt: a) wenn man das Manganoxydul, oder besser das Hydrat desselben, bis zum Verglimmen in der Luft erhitzt, woben die höhere Oxydation auf Kosten des atmosphärischen Oxygens geschieht; b) durch anhaltendes Glühen des Manganhyperoxydes, woben Oxygengas entweicht und das Oxyd zurückbleibt; c) Durch Erhitzung des salpetersauern Manganoxyduls, woben die Salpetersäure zerstört wird und, während ein Theil ihres Oxygens das zurückbleibende Manganoxydul höher oxydirt, ihre Reste verflüchtigt werden; d) (n. John) durch Behandlung des Mangans mit Salpetersäure; oder des carbonsauren Manganoxyduls mit einem Uebermaß von oxydirtsalzsaurem Gas, und nachheriges Glühen des Rückstandes; woben in beyden Fällen Manganoxydulsalze gebildet, aber auch wieder unter Zerstörung und Verflüchtigung Säuren zersetzt werden, und das höher oxydirte Mangan zurück lassen (man vergl. auch §. 1911) — Dasselbe erscheint als ein schwarzes Pulver, welches auf weißes Papier gestrichen einen kaffeebraunen Strich gibt. In seinem Verhalten gegen andere Körper zeigt es mehr

noch die Eigenschaften der Säuren, als die der Oxyde, daher es denn auch in der neuern Zeit Mangansäure genannt worden ist.

§. 1937.

aa) Verbindungen des Manganoxydes. In den bisherigen Erfahrungen finden wir mancherley gegründeten Anlaß anzunehmen, daß mehrere bereits bekannte Verbindungen des oxydirten Mangans mit Säuren das Mangan auf der eben angezeigten Oxydationsstufe enthalten. So z. B. ist es höchst wahrscheinlich, daß jene Mangansalze, welche zuweilen eine bläulichrothe Farbe haben, diese Verschiedenheit von der rosenrothen Farbe der Manganoxydulsalze nur allein dem Umstande verdanken, weil mehr Oxygen aufgenommen und also Manganoxyd gebildet wurde, was auch bey der großen Verwandtschaft des Manganoxyduls zu noch mehr Oxygen, schon durch den Zutritt der Atmosphäre sehr leicht geschehen kann. Noch mehr begründet ist aber die Vermuthung, daß jene Verbindungen des oxydirten Mangans, die es mit Basen eingehen, das Mangan auf dieser Oxydationsstufe enthalten; denn für diese Meinung spricht der saure Charakter, den es in solchen Fällen zeigt, und die violette Farbe, welche solche Verbindungen unter gewissen, der Oxydation günstigen Umständen annehmen, und, wenn sich zur Desoxydation die Gelegenheit darbiethet, auch wieder verlieren (§. 1921).

Dessen ungeachtet herrschen über diesen Gegenstand noch manche Zweifel; weil es schwierig ist, das oxydirte Mangan aus seinen Verbindungen ganz unverändert abzuschelden, da es so sehr zur Aufnahme einer größeren Menge Oxygens geneigt ist.

Wir werden daher diese Verbindungen, worunter die erstern, die mit Säuren nämlich, Manganoxydulsalze, die letzteren hingegen, die mit Basen nämlich, mangan-

sauren Salze genannt werden, in wie ferne sie bereits erforscht sind, hier aufzählen, und es künftigen Erfahrungen zu entscheiden überlassen, ob sie wirklich diesem Dryde angehören oder nicht, in welchem letztern Falle sie also künftighin an eine andere Stelle zu übertragen seyn würden.

§. 1938.

1) Manganoryd mit Wasser. Das Manganorydhydrat erscheint als ein flobbraunes Pulver, und wird gebildet, wenn man das Manganorydulhydrat so lange an der Luft liegen läßt, bis das in demselben enthaltene Manganorydul durch Absorption des atmosphärischen Drygens in Dryd übergethet, und als solches mit dem Wasser verbunden bleibt. In der Hitze verliert es das Wasser, und es bleibt Manganoryd im Rückstand. Die Bestandtheile sind nach Berzelius (n. Ang.)

In 100 Gewichtstheilen.

| | | | | |
|-------------------------|---|---------|---|------|
| 1 Äquiv. Manganoryd | = | 1011,57 | » | 90 |
| 1 Äquiv. Wasser | = | 112,43 | » | 10 |
| <hr/> | | | | |
| 1 Äquiv. desselben also | = | 1124,00 | » | 100. |

§. 1939.

2) Manganoryd mit Salzsäure. Das salzsaure Manganoryd wird (nach John) gebildet, wenn man Manganoryd mit Salzsäure behandelt, wobey eine dunkelbraune Flüssigkeit entsteht, welche sich im Dunkeln sehr lange unverändert erhält, in der Wärme aber unter Entbindung von oxydirter Salzsäure in salzsaures Manganorydul umgewandelt wird. Die Bestandtheile sind nach Berzelius (n. Ang.)

In 100 Gewichtstheilen.

| | | | | |
|-------------------------|---|---------|---|---------|
| 1 Äquiv. Manganoryd | = | 1011,57 | » | 49,60 |
| 3 Äquiv. Salzsäure | = | 1027,95 | » | 50,40 |
| <hr/> | | | | |
| 1 Äquiv. desselben also | = | 2039,52 | » | 100,00. |

§. 1940.

3) Manganoryd mit orndirter Salzsäure. Mehrere Mahle hat man schon die Bemerkung gemacht, daß die orndirte Salzsäure bey ihrer Destillation auch etwas Manganoryd mit sich verflüchtigen kann, ohne jedoch näher bestimmte Erfahrungen über diesen Gegenstand aufbringen zu können. — In der neuern Zeit endlich hat Göbel in Jena gefunden, daß sich zuweilen bey dieser Operation eine flüchtige, gelblich weiße, krySTALLINISCHE Substanz absetzet, die aus orndirter Salzsäure (oder einer andern Drydationsstufe dieser Säure) zusammen gesetzt zu seyn scheint, weil sie mit Alkalien einen weißen Niederschlag gibt, welcher am Lichte nach und nach braun und zuletzt schwarz wird, und mit etwas überoxydirt salzsaurem Kaliumoryd und reinem Kaliumorydhydrat geglüht eine grüne Masse bildet, welche in Wasser aufgelöst alle Eigenschaften des mineralischen Chamäleons zeigt *).

§. 1941.

4) Manganoryd mit sechsachorndirter Salzsäure. Ein Salz, welches John für sechsachorndirtsalzsaures Manganoryd (überoxydirtsalzsaures Manganoryd) ansieht, erhielt derselbe, als er durch eine Auflösung des salzsauren Manganoryduls orndirtsalzsaures Gas strömen ließ; wobey die ganze Mischung (bey $+5^{\circ}$ C. R. zu einer durchscheinenden Masse krySTALLIRTE, welche binnen 24 Stunden zum Theil zerfloß, und das in der Rede stehende Salz in der Gestalt von langen, breiten, durchsichtigen, hellstrohgelben Nadeln hinterließ. — John brachte diese Krystallen bey $+10^{\circ}$ C. R. auf ein Filtrum, um sie abzutrocknen, wo sie ihm jedoch zerflossen und der weiteren Untersuchung entgingen. Aus der Auflösung desselben fällten sowohl die carbonsauren als die reinen Alkalien ein braunes

*) Buchner's Repertor. der Pharmazie. VIII. S. 203.

Manganoryd. — Auch soll, nach eben demselben Chemiker, wenn man oxydirtsalzfauers Gas in die Auflösung des schwefelsauern Manganoryduls strömen läßt, ein schwarzes Oryd niederkommen, und in der Flüssigkeit nebst schwefelsauerm Manganoryd auch das eben beschriebene Salz aufgelöst bleiben. Die Bestandtheile sind nach Berzelius (n. Ang).

| | | In 100 Gewichtstheilen. | |
|-----------------------------|---|-------------------------|-----------|
| 1 Aquiv. Manganoryd . . | = | 1011,57 | » 26,35 |
| 3 Aquiv. 6fach oxyd. Salzf. | = | 2827,95 | » 73,65 |
| 1 Aquiv. desselben also . . | = | 3839,52 | » 100,00. |

§. 1942.

5) Manganoryd mit Schwefelsäure. Das schwefelsaure Manganoryd (welches Giobert 1790 für oxydirte Schwefelsäure erklärte), erhält man (n. John) wenn man Manganoryd oder feingepulvertes Manganhyperoxyd (in welchem letzteren Falle Orydgas ausgeschieden wird) in concentrirte Schwefelsäure schüttet, als eine dunkel violblaue Auflösung, welche nicht krystallisirbar ist, und bey der Verdünnung mit Wasser heller und röther und endlich carmoisinroth wird. Ihre Bestandtheile würden im trocknen Zustande berechnet nach Berzelius (n. Ang.) seyn

| | | In 100 Gewichtstheilen. | |
|-----------------------------|---|-------------------------|-----------|
| 1 Aquiv. Manganoryd . . | = | 1011,57 | » 40,22 |
| 3 Aquiv. Schwefelsäure . . | = | 1503,48 | » 59,78 |
| 1 Aquiv. derselben also . . | = | 2515,05 | » 100,00. |

Durch Erhizung wird die erwähnte braune Auflösung zersezt, und unter Ausscheidung von Orydgas in eine wasserhelle Auflösung des schwefelsauern Manganoryduls umgewandelt; und eine gleiche Desoxydation bewirkt auch der Zusatz von etwas Alkohol. Keine Alkalien fällen die Auflösung dieses Salzes dunkelbraun, carbonsaure Alkalien dunkelröthlichbraun, und Carbonazot: Kaliumoryd: Eisen-

orydul (blaus. Eisenkali) gelblich braun, und alle diese Niederschläge werden an der Luft bald dunkler.

S. 1943.

6) Manganoryd mit Kaliumoryd. Pott war der erste, der uns mit einem Präparat bekannt machte, welches in Gestalt eines grünen Pulvers erzeugt wurde, wenn man 1 Th. Manganhyperoxyd mit 2 Th. carbonsaurem Kaliumoryd oder mit 3 Th. salpetersaurem Kaliumoryd so lange glühte, bis die anfangs geschmolzene Masse bröcklich wurde und Drygengas zu entweichen anfing, und welches die auffallende Eigenschaft besaß, daß es mit Wasser eine Auslösung gab, die anfangs grün war, dann aber sehr bald die Farbe wechselte, und zuerst blau, dann violett, indigo, purpur und roth wurde, und sich endlich unter Ausscheidung eines flockigen Niederschlages gänzlich entfärbte.

Nach diesen sonderbaren Eigenschaften wurde das erwähnte Präparat mineralisches Chamäleon genannt, und Scheele, Bergmann und andere erklärten jenen merkwürdigen Farbenwechsel durch die Annahme, daß die Verbindung aus Kaliumoryd und Manganoryd an und für sich eine blaue Farbe besitze, und daß das aufgelöste Mangan durch Absorption des atmosphärischen Drygens nach und nach höher oxydirt werde und eben dadurch, alle seine Oxydationsstufen durchlaufend, den erwähnten Farbenwechsel hervorbringe, bis endlich das höchst oxydirte Mangan, in der alkalischen Flüssigkeit nicht mehr auflöslich, zu Boden falle und alle Farbe eben dadurch verschwinde; daß aber die zuerst erscheinende grüne Farbe insbesondere durch eine Verunreinigung des Mangans mit Eisen entstehe, welches gleich anfangs gelb niedergeschlagen werde und also mit der blauen Farbe des Chamäleons ein schönes Grün erzeuge, das jedoch nach gänzlich erfolgter Fällung des Eisens wieder verschwinde — Auch bemerkten diese Chemiker, daß

das Chamäleon in sorgfältig verschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden mußte, weil es sonst bald Feuchtigkeit anzog und zerseht wurde; daß ferner die Auflösung des Chamäleons durch viele desoxydirende Substanzen schnell entfärbt werden konnte, und daß ein kleiner Zusatz von arsenigter Säure die Farbe vorzüglich schnell in die blaßgelbe Farbe umänderte; auf welche Erfahrung in der Folge die Anwendung des Chamäleons und der arsenigten Säuren als gegenseitiger Reagentien gegründet wurde.

Mit diesen Erfahrungen und Erklärungen begnügte man sich bis zur neuern Zeit, in welcher Chevreul (1816) zeigte:

- a) Daß 1 Th. des reinsten Manganoxydes mit 8 Th. gereinigtem Kaliumoxydhydrat 20 Minuten lang im Platintiegel geglüht ein Chamäleon gab, welches im Wasser aufgelöst ebenfalls zuerst eine grüne Farbe zeigte, und dann die andern Nuancen sämmtlich durchlief, und daß mithin der Verunreinigung mit Eisen der vermuthete Einfluß auf die grüne Färbung nicht zugeschrieben werden konnte; ferner
- b) daß der Uebergang des in Wasser aufgelösten Chamäleons zur rothen Farbe nicht nur auf dem bereits angezeigten Wege durch kaltes Wasser, sondern, und zwar viel schneller auch durch einen Zusatz von Carbonensäure, von carbonsaurem Kaliumoxyd und Ammoniak, und selbst durch heißes Wasser bewirkt, und umgekehrt das bereits roth gewordene Chamäleon durch Hinzufügung von etwas reiner Kaliumoxydlauge, sogleich wieder zur grünen Farbe zurückgeführt werden konnte; hieraus schloß Chevreul,
- c) daß es zwey Arten des Chamäleons gebe, nämlich ein grünes und ein rothes, die nur dadurch von einander verschieden seyn, daß im rothen das Manganoxyd, im grünen hingegen das Kaliumoxyd vorwalte; daß alle Zwischenfarben durch Vermischung dieser beyden

Arten des Chamäleons nach verschiedenen Verhältnissen entstanden, weswegen man denn auch die Farbe des Chamäleons von der grünen durch alle Nüancen zur rothen und umgekehrt von dieser wieder zur grünen zurückführen könne, je nachdem man Alkali oder Säure hinzufüge, und also das Verhältniß des Kaliumorydes zum Manganoryd vergrößere oder vermindere; und daß bey der Hinzufügung der Carbonensäure insbesondrer auch noch eine dreynfache Verbindung aus Carbonensäure, Kaliumoryd und Manganoryd gebildet werde. Er bemerkte endlich

d) daß man alle Modificationen des im Wasser aufgelösten Chamäleons auch schon durch die Filtration allein in den Zustand des grünen Chamäleons zurück führen konnte, und schrieb diese Erscheinung der Verwandtschaft der Papierfaser zum Manganoryd zu, welche nach seiner Meinung das rothe Chamäleon zersetzte, das Oryd desselben band, und mithin nur das grüne Chamäleon durchlaufen ließ.

Durch diese Angaben veranlaßt, machten bald darauf Chevilot und Edward's diesen Gegenstand zum Vorwurfe ihrer Untersuchungen, wobey es sich im Wesentlichen ergab,

e) daß die Mischung aus Kaliumorydhydrat und Manganhyperoryd, bey der Darstellung des Chamäleons durch Hitze, immer eine bedeutende Menge Orygens absorbirte, und wenn der Zutritt der Luft abgehalten wurde, gar kein Chamäleon erzeugt werden konnte (das Verhältniß, in welchem das Orygen absorbirt wurde, zeigt die V. Tabelle des Anhangs);

f) daß das mit dem kleinsten Verhältniß des Manganorydes bereitete Chamäleon bey seiner Auflösung im Wasser eine hell grüne Farbe zeigte, und die längste Zeit brauchte, bis es alle Farben-Veränderungen durchlief;

- g) daß die Auflösung des mit mehr Manganoryd bereiteten Präparates eine dunklere grüne Farbe besaß, und schneller den ganzen Farbenwechsel durchließ;
- h) daß die Auflösungen noch anderer Verbindungen, mit steigenden Quantitäten des Mangans bereitet, immer weniger Grün und Blau geben, und endlich mit dem Maximum des Mangans fast nur allein purpurfarben und roth erscheinen;
- i) daß das rothe Chamäleon sich auch krystallisiren ließ, wenn man Manganhyperoxyd und Kaliumoxydhydrat zu gleichen Theilen unter den bereits angezeigten Handgriffen glühte und dann in Wasser auflöste, oder wenn man eine Auflösung des grünen Chamäleons so lange stehen ließ, bis sie die rothe Farbe angenommen hatte, und in beyden Fällen die rothe Auflösung sehr schnell bis zur Erscheinung von kleinen Krystallen abdampfte, dann aber unter dem Siedepunkt fernerhin gelinde verdünsten ließ; wobey sich purpurrothe Krystalle von 2—3 Linien Länge erzeugten, welche in der Farbe dem schönsten Carmin gleich kamen, an der Luft keine Veränderung erlitten und das Wasser ungemein ausgiebig und schön roth färbten. Sie zeigten ferner
- k) daß die frisch bereitete concentrirte Auflösung der erwähnten Krystalle das Curcumpapier nicht bräunten, und sich mithin als eine neutrale Verbindung verhielt, während alle Arten des Chamäleons alkalisch reagirten;
- l) daß jene Krystalle in der Hitze Dryngengas fahren ließen und eine schwarze Masse im Rückstande blieb, die mit Wasser behandelt, je nach Verschiedenheit der angewendeten Hitzgrade, entweder eine Auflösung des grünen oder eine Auflösung des rothen Chamäleons bildete, und einen Rückstand von schwarzem Manganoryd hinterließ.

Aus allen diesen Erfahrungen hat man geschlossen; daß das rothe Chamäleon eine neutrale Verbindung aus Mangan-

oxyd oder Mangansaure und Kaliumoxyd, neutrales mangansaures Kaliumoxyd, sey, das grüne Chamäleon aber einen Ueberschuß des Kaliumoxydes enthalte, und mithin als basisches mangansaures Kaliumoxyd betrachtet werden könne.

Erwägen wir aber, daß bey der Bereitung des Chamäleons viel Oxygen absorbirt wird, so müssen wir bald einsehen, daß die gegebene Erklärung nicht genügend sey, und können nicht ohne Grund veranlasset werden anzunehmen: daß das Chamäleon (indem während der Bereitung das Kaliumoxyd nicht nur dem Manganhyperoxyd einen Theil des Oxygens entziehe, sondern auch noch einen andern Theil desselben aus der Atmosphäre absorbire) eine bas. Verbindung von Kaliumhyperoxyd und Manganoxyd (ul?) sey; und daß es zwey solche Verbindungen gebe, nämlich eine grüne, mit dem Minimum, und eine rothe, mit dem Maximum des Manganoxydes (oder Drydul?); und daß folglich auch der Farbenwechsel durch den Zusatz von Säure oder Alkali sehr leicht zu bewirken sey; weil dadurch abwechselnd ein Ueberschuß des einen oder des andern Bestandtheils erzeugt werde.

Allein auch dieser Erklärung fehlt die Consequenz, denn nicht nur ist es gegen alle Erfahrung, daß eine Mischung des Grünen mit dem Rothten eine blaue Farbe gebe; sondern es bleibt zugleich ganz unerklärt, auf welche Art das Wasser, welches doch das Chamäleon weder neutral noch basisch machen kann, den Farbenwechsel hervorbringen soll: ein Umstand, der nur noch unerklärlicher wird, wenn man bedenkt, daß der Farbenwechsel des im Wasser aufgelösten Chamäleons nur dann vor sich gehet, wenn die Flüssigkeit zugleich der Einwirkung der Atmosphäre ausgesetzt ist.

Forschen wir dann in fernerer Erwägung dieser Umstände und der Wichtigkeit des Gegenstandes weiter nach, so werden wir endlich auf die Idee geführt werden, daß bey der Farbenveränderung durch Alkalien und Säuren, und jener durch den Einfluß der Atmosphäre verschiedene Ursachen zum

Grunde liegen dürften, und wir werden es dieser Voraussetzung gemäß sehr wahrscheinlich finden:

- aa) daß das neutrale Chamäleon, so wie es schon Scheele vermuthete, eine blaue Farbe besitze, die aber bey einem Ueberschusse des Kaliumoxydes grün und bey vorwaltendem Manganoxyd roth werden kann;
- bb) daß dagegen der Farbenwechsel, welchen die wässrige Auflösung des Chamäleons an der Luft erleidet, wie es ebenfalls Scheele erschloß, durch Absorption des atmosphärischen Oxygens, und also durch die steigende Oxydation des Mangans hervorgebracht werde; und endlich
- cc) daß in allen Fällen, und wenn man den Farbenwechsel durch Alkali und Säure beschleunigen will, nur um so schneller; nach und nach das Mangan zum Hyperoxyd oxydirt wird und eine gänzliche Zerstörung der Farbe eben so resultirt, wie wir es auch an mehreren blauen Pflanzenpigmenten und namentlich an dem des Weilschens bemerken.

Die hier gegebene Zusammenstellung aller Meinungen hielt der Verfasser, wenn auch das Chamäleon, außer der früher erwähnten Benützung desselben als Reagens auf arsenigte Säure, keine nützliche Anwendung gefunden hat, schon aus dem Grunde für höchst nothwendig, weil uns dieser Gegenstand durch seine Analogie mit dem immer noch nicht vollständig genug erforschten Wesen und Verhalten der blauen Pflanzenpigmente als ungemein wichtig erscheinen muß; und weil es kaum mehr zu bezweifeln ist, daß es nur das Mangan sey, welches auf irgend eine Weise modificirt in so vielen Pflanzen wirke, die während der Vegetation eben denselben Farbenwechsel zeigen, den wir am mineralischen Chamäleon wahrnehmen. Für diese Ansicht spricht übrigens auch die Erfahrung, daß bey der chemischen Analyse so vieler mit schönen Farben geschmückter Vegetabilien ein Minimum von Manganoxyd vorgefunden wird, und daß man durch

Vermischung des Erdreichs, in welchem Blumen gezogen werden sollen, mit Manganoryd oder Mangansalzen, auch wohl mit andern Metallen, Farbenänderungen an den Blumen hervorbringen kann ¹⁾.

§. 1944.

7) Manganoryd mit Natriumoryd. Das Natriumoryd gibt mit Manganoryd ebenfalls ein Chamäleon, welches sich wahrscheinlich in allen Fällen so verhält, wie das mit dem Kaliumoryd bereitete (§. 1943). — Auch kann man aus der Erfahrung, daß das bas. boronsaure Natriumoryd mit dem Manganoryd zu einer violetten Glasperle zusammen schmilzt, schließen, daß eine Verbindung beyder als näherer Bestandtheil in diesem Glase enthalten sey, welches wahrscheinlich eine höhere Zusammensetzung aus neutralem boronsauren Natriumoryd und Natriumoryd = Manganoryd ist.

§. 1945.

8) Manganoryd mit Baryumoryd. Die Verbindung aus beyden, das mangansaure Baryumoryd (mangansaures Baryt) entsteht, wenn man in die rothgewordene Auflösung des mineralischen Chamäleons (§. 1943) Barytwasser gießt; wobey ein rosenlilasfarbener Niederschlag zu Boden fällt, welcher diese Verbindung und carbonsaures Baryumoryd enthält, und von letzterem durch Essigsäure, die es auflöset, befreyt werden kann.

§. 1946.

9) Manganoryd mit Siliciumoryd. Von der Natur gebildet findet sich die Verbindung beyder mit wenig Aluminium- und Eisenoryd verunreiniget im piemontesischen Manganerze und in mehrern andern Manganerzen vor. — Im

¹⁾ v. Crell's neueste Entdeckungen. I. S. 141. — Scheele, physisch-chemische Schriften. II. S. 71. Annal. de Chim. et de Phys. IV. S. 42. u. 287. — Schweigger's Journ. XX. S. 324 u. 332.

Wege der Kunst hat man sie noch nicht isolirt dargestellt, doch läßt sich vermuthen, daß sie violett sey und in höhern glasartigen Zusammensetzungen vorkomme, (S. 1921).

S. 1947.

10) Manganoryd mit Manganorydul. Diese Verbindung, die man mangansaures Manganorydul nennen könnte, ist eben jene Verbindung, welche man erhält, wenn das Manganhyperoryd zu stark calcinirt wird, und die im frühern (S. 1904.) bereits als ein Zwischenoryd angezeigt worden ist. Sie besitzt eine braunrothe Farbe und soll nach Berzelius (n. Ang.) enthalten:

| | |
|-------------------------------|------------|
| 1 Äquiv. Manganorydul . . . | = 911,57 |
| 2 Äquiv. Manganoryd . . . | = 2023,14 |
| | |
| 1 Äquiv. desselben also . . . | = 2934,71. |
| In 100 Gewichtstheilen | |
| Mangan . . . » | 72,75 |
| Srygen . . . » | 27,25 |
| | |
| 100,00. | |

Arfvedson fand diese Verbindung auch von der Natur gebildet in einem oktaëdrisch = krySTALLisirten Manganerze vor; welches bisher mit dem natürlichen Hyperoryd für identisch gehalten wurde. (S. 1949.)

S. 1948.

11) Fernere Verbindungen des Manganorydes. Die übrigen Verbindungen des Manganorydes, vorzüglich mit den organischen Säuren und einigen andern organischen Substanzen (B. I. S. 404.) kommen in der Folge gehörigen Orts insbesondere noch vor.

S. 1949.

e) Das Manganhyperoryd (Mangan-Superoryd, höchstoxydirtes Mangan, Bergmanns drittes Oryd, Davy's schwarzes Oryd, John's Peroxyd, auch Braunstein genannt, kommt in der Natur im Graubraunsteinerze (Grau-Manganerze) vor, und kann auch durch die Kunst gebildet werden, wenn man das Metall oder die niedrigern

Dryde desselben befeuchtet und lange an der Luft liegen läßt, oder auch gelinde erwärmt; wobey die höhere Drydation endlich bey allen, durch Absorption des atmosphärischen Drygens veranlasset wird. — Im letzten Falle erscheint dasselbe als ein graulich schwarzes Pulver, im ersten Falle hingegen finden wir es in mehrern Manganerzen, mit Eisen-Barium = Silicium = Calcium = und Magniumoxyd u. s. w. verunreiniget, in rechtwinkelligen 4 oder sechsseitigen stahlgrauen Säulen krystallisirt; deren Pulver auf weißem Papier einen schwarzen Strich gibt¹⁾.

Das Manganhyperoxyd kann sich als solches mit andern gleich hoch zusammengesetzten Körpern nicht verbinden, und immer, wenn wirklich die Auflösung desselben in den Auflösungen anderer Substanzen erfolgt, wird es vorher, unter Entwicklung von Dryggas, auf eine niedrigere Stufe der Drydation gebracht, ehe es die Verbindung eingehet.

Es wird zersezt: a) durch anhaltende Erhitzung, wobey es Dryggas fahren läßt, und zum schwarzen Manganoxyd (nach Davy auch bis zum Drydul) desoxydirt im Rück-

¹⁾ Es gibt, nach Arfvedsons Untersuchungen auch ein Erz, welches dem hier angeführten sehr ähnlich ist und bisher oft mit demselben verwechselt wurde, obgleich es kein, oder doch nur wenig mechanisch eingemengtes Hyperoxyd enthält. Dasselbe unterscheidet sich jedoch von jenem durch die oktaëdrische Grundgestalt seiner Krystalle, und enthält das Mangan nicht als Hyperoxyd, sondern als Manganoxydhydrat (S. 1934 u. 1947): aus welchem Grunde es denn auch bey der Erhitzung um $\frac{2}{3}$ weniger Dryggas fahren läßt als das Hyperoxyd enthaltende Erz. — Diese Entdeckung ist in technischer Hinsicht ungemein wichtig: denn wenn es gleich bey der Verwendung des oxydirten Mangans in der Glasfabrikation u. gleichgültig seyn dürfte, welche Art dieser beyden Erze genommen wird; so wird man doch das wasserfreye und bloß das Hyperoxyd enthaltende Erz in der Benützung auf die Darstellung des Dryggas und der oxydirten Salzsäure vorziehen, da es drey mal so viel leisten kann als jenes Schweigg. neues Journ. f. Chem. und Phys. XXVI. S. 262.)

stande bleibt, und bey sehr heftigem Feuer, nach Seguin, wohl auch zu einer grünen glasartigen Substanz, die wahrscheinlich das olivenfarbene Dryd enthält, zusammenschmilzt; b) durch Erwärmung mit Salzsäure, wobey es unter Bildung und Entbindung von oxydirter Salzsäure zu Manganorydul desoxydirt, und als solches mit einem Theil der Salzsäure verbunden wird (S. 1911.); c) durch Erhizung mit Schwefelsäure, wobey es unter Entwicklung von Dryngas zu Manganorydul desoxydirt und mit der Schwefelsäure verbunden wird (S. 1919.); d) durch Behandlung mit salpetriger oder schweflichter Säure, wobey es Drygen an diese Säuren abgibt und sodann als Drydul mit denselben zu salpeter- oder schwefelsaurem Manganorydul verbunden wird; e) durch viele andere, dem Drygen näher verwandte Substanzen und vor andern durch Erhizung mit Kohle, wobey demselben gleich allen andern Dryden des Mangans, das Drygen gänzlich entzogen, und endlich metallisches Mangan ausgeschieden wird.

Man benutzt das Manganhyperoxyd auf mannigfaltige Weise in den Künsten, und wendet hiezu in der Regel das natürlich vorkommende Erz, den Braunstein, an. In der Glasmacherkunst dient es als Zusatz zur Entfärbung des Glases, und in größerer Menge, um demselben die amethystrothe oder violette Farbe (die jedoch durch Kohle wieder zerstört werden kann) zu ertheilen (B. III. S. 1441.), auch wohl als Zusatz bey braunen und schwarzen Glasuren für Thonwaaren (B. III. S. 1446). In der Bleichkunst und für manche andere Zwecke wird es bey der Darstellung der oxydirten Salzsäure (B. II. S. 589.) angewendet; auch wird es in mehreren andern Fällen bey solchen chemischen Operationen zugesetzt, bey welchen man die Desoxydation der zu bearbeitenden Substanzen verhüten, oder sogar die Drydation befördern will, als z. B. bey der Destillation der Essigsäure u. dgl.; wir gewinnen ferner durch Erhizung das Dryngas aus demselben (B. II. S. 361.); und endlich

dient es zuweilen mit Oehlangerieben als brauner Firniß, wie z. B. in England zum Anstreichen der Schiffe.

§. 1950.

2) Mangan mit Hydrogen. Die Verbindung aus beyden, das Manganhydrogengas (Manganwasserstoffgas) wird gebildet, wenn sich das Mangan auf Kosten des Wassers oxydirt (§. 1906). Es besitzt einen stinkenden Fettgeruch, ist aber noch nicht weiter untersucht.

§. 1951.

3) Mangan mit Carbon. Eine Verbindung aus beyden, daß Carbon = Mangan (Kohlenstoff = Mangan, Mangangraphit) erhielt John, als derselbe das Mangan anhaltend im Kohlentiegel schmolz, als eine schwarze Masse, die ein blättriges Gefüge zeigte, so weich war, daß man damit schreiben konnte, und dem Eisengraphit so ähnlich war, daß sie sich nur durch einen stärkern Glanz einigermaßen von derselben unterschied. — Die große Verwandtschaft des Carbons zum Mangan ist auch die Ursache, um derentwillen das durch Kohlen reducirte Mangan immer mit $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ p. C. Carbon verunreiniget ist; wie wir uns sehr leicht überzeugen können, wenn wir das Metall in Säuren auflösen, woben das Carbon als ein schwarzes Pulver im Rückstande bleibt. — John machte die interessante Bemerkung, daß das Manganmetall, wenn es einige Tage mit Kohle in Berührung blieb, viel schneller als an der Luft oxydirt wurde und in ein braunes Pulver zerfiel. Die Ursache dieser Erscheinung liegt ohne Zweifel in jener Eigenschaft der Kohle, vermöge welcher sie die Gasarten absorbirt, (B. II. §. 665.) und also im erwähnten Falle dem Mangan verdichtetes Drygengas darbietet, und man kann aus dieser Erfahrung die Vorsichtsregel folgern, daß man nach der Reduction des Mangans dieses Metall sogleich aus dem Kohlentiegel entfernen soll, weil dieselbe Kohle, welche in höherer Temperatur die Desoxydation veranlassen konnte, nach

dem Erkalten Oxygengas absorbirt und sodann oxydirend einwirkt.

§. 1952.

4) Mangan mit Phosphor. Das Phosphor-Mangan wird erzeugt: a) wenn man gleiche Theile Phosphorglas und Mangan für sich allein, oder, wenn man will, zur Begünstigung der Desoxydation wohl auch mit $\frac{1}{15}$ Kohle gemischt, bis zum Schmelzen glühet; oder b) wenn man auf rothglühendes Metall kleine Stüchchen Phosphor wirft. Dasselbe erscheint als eine weiße, spröde, körnige, zur Krystallisation geneigte Masse, welche an der Luft beständig und leichtflüssiger ist als das Mangan selbst.

§. 1953.

3) Mangan mit Schwefel. Das Schwefel-Mangan findet sich von der Natur gebildet im Manganglanz (Schwarzerz) vor, und kann auch durch die Kunst gebildet werden. Die natürliche Verbindung erscheint dunkelstahlgrau, beynahe eisen schwarz, hat ein blättriges Gefüge und gibt zerrieben ein grünliches Pulver. Das künstliche Schwefelmangan wird bereitet: a) wenn man Manganoxydul mit Schwefel glühet, wobey das erstere unter Einbindung von schweflichter Säure desoxydirt und mit dem noch vorhandenen Schwefel vereinigt wird; b) wenn man 1 Th. schwefelsaures Manganoxydul mit $\frac{1}{20}$ Flammruß in der Weißglühhitze schmilzt und die rückständige Masse (die vielleicht Schwefelmangan im Min. des Schwefels ist) wiederholt mit $\frac{1}{20}$ Schwefel zusammen schmilzt. Dasselbe erscheint als eine schwammige, grauschwarze Masse, welche auf weißem Papier einen grünlichen Strich gibt, und sich, wenn sie heiß an die Luft kommt, wie Phosphor entzündet. Die Bestandtheile sind:

| | n. Berz. n. U. | n. Bischof. |
|---------------------------|----------------|-------------|
| 1 Äquiv. Mangan . . . | = 711,57 | » 711,64 |
| 2 Äquiv. Schwefel . . . | = 402,32 | » 402,32 |
| 1 Äquiv. desselben also . | = 1113,89 | » 1113,96. |

In 100 Gewichtstheilen:

| | n. Berz. n. N. | Bischof | Klaproth | Döbereiner | Bauquelin |
|----------|----------------|-----------|----------|------------|-----------|
| Mangan | 63,88 » | 63,884 » | 65,95 » | 65,86 » | 66,5 |
| Schwefel | 36,12 » | 36,116 » | 34,05 » | 34,14 » | 33,5 |
| | 100,00 » | 100,000 » | 100,00 » | 100,00 » | 100,0. |

Das Schwefelmangan wird durch alle stärkere Säuren und selbst durch die Salpetersäure auf die Art zersetzt, daß zugleich auf Kosten des den Säuren beigemischten Wassers, Schwefelhydrogen entbunden, und das durch das Oxygen des Wassers oxydirte Mangan mit jenen Säuren zu Salzen verbunden wird.

§. 1954.

6) Mangan mit Arsenik. Nach Bergmann verbinden sich beyde Metalle in der Hitze zu einer grauen Legirung, welche noch nicht näher untersucht ist. — Arsenigte Säure kann aber über das Mangan unverändert abdestillirt werden. Gelber Schwefelarsenik hingegen wird, mit Mangan erhitzt, zum Theil verändert und in diese Verbindung umgewandelt.

§. 1955.

7) Mangan mit Zinn. Die Verbindung beyder wird durch Schmelzen eines Gemenges aus geförntem Zinn, Manganoxyd und Kohlenpulver, oder aus Zinnoxyd, Manganoxyd und Kohle erzeugt, wobey sich eine weiße Legirung bildet, die noch nicht näher untersucht ist.

§. 1956.

8) Mangan mit Scheel. Eine unvollkommene Legirung aus beyden erhielten die Gebrüder D'Elhuyart, als sie 100 Th. Mangan mit 50 Th. Schwefelsäure im Kohlentiegel $\frac{3}{4}$ Stunden lang heftig erhitzten, in Gestalt einer dunkelbläulich braunen Schlacke.

§. 1957.

9) Mangan mit Molybdän. Beyde Metalle lassen sich zwar mit einander zusammenschmelzen; allein die Legirung ist sehr spröde und höchst strengflüssig, und wird durch

Salpetersäure dergestalt zerlegt, daß, auf Kosten der Salpetersäure gebildete, Molybdänsäure zurückbleibt, während salpetersaures Manganorydul in die Auflösung übergeht.

§. 1958.

10) Mangan mit Bley. Diese beyden Metalle vereinigen sich nur schwierig, wenn sie unter Abhaltung der Luft erhitzt werden, zu einer noch wenig untersuchten grauen Legirung, die man auch erhält, wenn man eine Mischung aus Manganorydul und Bleyoxyd durch Glühen mit Kohlen im bedeckten Kohlentiegel reducirt.

§. 1959.

11) Fernere Verbindungen des Mangans. Diese (B. I. S. 244.) kommen in der Folge gehörigen Orts noch vor.

§. 1960.

B) Gewinnung des Mangans.

Die Darstellung des metallischen Mangans hat, bey der großen Verwandtschaft desselben zum Oxygen, ihre eignen Schwierigkeiten, doch erreicht man auf folgenden Wegen noch am Besten die Absicht: a) wenn man Manganorydul- oder Oxyd mehrere Mahle mit fettem Oehle zum Teige machet und (damit eine partielle Desoxydation bis zum Suboxyde oder Suborydul bewirkt werde) bis zur Zerstörung des Oehles erhitzt, den Rückstand zuletzt fein zerreibt, mit möglichst wenigem Oehl abermahl zum Teige knetet, in einen Kohlentiegel fest eindrückt und mit Kohle bedeckt $1\frac{1}{2}$ Stunden lang dem heftigsten Eisenfeuer aussetzt; am wohlfeilsten aber b) (n. John) wenn man sich hierzu der Rückstände bedient, welche man bey der Bereitung des Oxygens (durch Erhitzung und Glühen des Graumanganerzes mit conc. Schwefelsäure) und bey der Destillation der oxygenirten Salzsäure erhält. Der erstere enthält schwefelsaures, der letztere salzsaures Manganorydul, und man hat in beyden Fällen den Vortheil, daß durch das vorwaltende Mangan bereits die größere

Menge der fremden Metalle beseitiget worden ist, und daß man folglich durch Ausziehung dieser Rückstände mit Wasser ziemlich reine Auflösungen des schwefel- oder salzsauren Manganoryduls erlanget; die indessen, wenn sie auch noch etwas Eisen oder Kupfer enthalten, und also mit Carbonazot-Eisenorydul = Kaliumoryd (blaus. Eisenkali) einen blauen oder braunen Niederschlag geben, dadurch zu reinigen sind, daß man sie nach gehöriger Verdünnung mit Wasser so lange mit bas. carbonsaurem Kaliumoryd versetzt, bis der Anfangs gefärbte Niederschlag weiß erscheint, und die rückständige Flüssigkeit selbst durch das vorerwähnte Reagens weder blau noch braun, sondern weiß präcipitirt wird. Die vollkommen reinen Auflösungen werden hierauf durch fortgesetzte Hinzufügung von bas. carbonsaurem Kaliumoryd vollkommen zersetzt, das wohlausgewaschene und getrocknete carbonsaure Manganorydul aber mit $\frac{1}{6}$ bis $\frac{1}{8}$ des feinsten Kohlenstaubes (am besten Lampenruß) zusammen gerieben, mit fettem Oehl zum Teige angeknetet, und zur Kugel geformt, in einem heftigen Ziegel (der vorher mit einem Gemenge aus viel Kohlenstaub und wenig Thon ausgeschlagen worden ist) mit vielem Kohlenstaub überschüttet und leicht zugedeckt $\frac{1}{4}$ Stunde hindurch in einem Windofen geglüht, und endlich wohl verflebt und in einen zweyten größern Ziegel gesetzt und wohl verschlossen $1\frac{1}{2}$ Stunde lang vor dem Gebläse der Weißglüh- hitze ausgesetzt. Der Ziegel wird am Ende geschüttelt, damit sich die einzelnen Körner des reducirten Metalls vereinigen können, und noch vor dem gänzlichen Erfalten zerschlagen (§. 1951.) und das Metall, welches immer noch mit etwas Carbon verunreiniget ist (§. 1902.) unter Ausschluß der Atmosphäre aufbewahrt.

§. 1961.

C) Anwendung des Mangans.

Das Mangan im metallischen Zustande hat zwar noch keine besondere Anwendung gefunden, doch bildet es in manchen Stahlgattungen einen wesentlichen Bestandtheil.

Desto häufiger werden dagegen seine Oxyde in der Glasmacherkunst und Hafnerkunst (V. III. S. 1440) und bey der Bereitung der oxydirten Salzsäure (V. II. S. 1949) benutzt.

S. 1962.

D. Allgemeine Bemerkungen über das Mangan.

Das Mangan kommt in der Natur ziemlich häufig, und zwar theils im oxydirten Zustand in den verschiedenen Arten des Wad, des Grau-, Roth- und Schwarz-Manganerzes und der Manganblende, theils mit Schwefel vererzt im Manganglanz, und theils mit Säuren verbunden im Manganpecherz (mit Phosphorsäure) (und wahrscheinlich mit Carbonsäure in einem siebenbürgischen Fossil) vor. Auch macht dasselbe, ohne Zweifel, in vielen Steinarten, und wahrscheinlich selbst in vielen Vegetabilien den färbenden Bestandtheil aus; und die nähere Erforschung seiner Eigenschaften ist von um so höherer Wichtigkeit für den Techniker, als noch so manche Zweifel obwalten, weil man durch die große Oxydirbarkeit dieses Metalls lange Zeit hindurch irre geführt worden ist, und nur erst in der neuern Zeit die im vorigen zusammengestellten Erfahrungen hat aufbringen können. — Die allgemeinen Ansichten Davy's über das Wesen der Metalle (V. III. S. 1003.) können übrigens auch auf das Mangan bezogen werden ¹⁾.

¹⁾ Literatur. Plinius. Historia naturalis LXXXVI. p. 16. — Bergmann, opuse. II. p. 148. 201. 212. — Klaproth's Beyträge II. S. 40. — Ann. l. de Chimie, Tom. XIII. p. 13. — Journ. d. Chemie und Phys. V. IV. S. 41; 134. — Scheele, phys. chem. Schriften. V. II. S. 75. — Rinnmann's Geschichte des Eisens, V. II. S. 155. — Scherer's allgem. Journ. d. Chem. V. V. S. 333. — Philos. Transact. Vol. LXXIX. — Fuchs, Geschichte des Braunsteins. Jena 1791. — Black's Grund- lehren der Chemie. — John's chem. Schriften. V. III. S. 102. — Gehlen's neues Journ. V. III. S. 452. V. IV. S. 436.



31197 11959 6135

BREMAN YOUNG UNIVERSITY

